

Physics
Ces.
Harr.

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 24. Juli 1934.

	Seite
W. Finkelburg , Über die Deutung der O_4 -Spektren und die Existenz mehratomiger Polarisationsmoleküle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934)	1
H. Salow , Bemerkung zu vorstehender Arbeit „Über die Deutung der O_4 -Spektren und den Nachweis mehratomiger Polarisationsmoleküle“. Eingegangen am 5. Juli 1934)	11
Grete Blüh und Otto Blüh , Untersuchungen über thermische Diffusion in Gasgemischen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1934) . . .	12
J. Fock , Zur Umwandlung der Ammoniumsalze: Der Einfluß des NH_4 -Radikals auf das Anion. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1934) .	38
J. Fock , Das ultrarote Spektrum von Magnesiumoxyd. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1934)	44
L. Courvoisier , Ist die Lorentz-Kontraktion vom Brechungsindex abhängig? Mit 3 Abbildungen. Eingegangen am 10. Juni 1934)	48
Rudolf Schulze , Erklärungsversuch des Dunkelstromes der Alkalizellen als Glühelatronenstrom. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934)	63
H. C. Burger und P. H. van Cittert , Bemerkung zu der Arbeit von L. Farkas und S. Levy: „Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH -Moleküls.“ II. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.) (Eingegangen am 25. Juni 1934)	70
G. Dieck , Untersuchungen an Ionisationskammern und Feststellung von Strahlen definierter kurzer Reichweite. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1934)	71
Walter Steubing und Paul Jäkel , Über die Ursache der anomalen Verschiebungen im Starkeffekt des Wasserstoffs. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1934)	112
B. Trumpy , Raman-Effekt und Konstitution der Moleküle. VII. Depolarisation der Raman-Frequenzen cis- und trans-isomerer Verbindungen. Raman-Frequenzen in CH_3Br_2 und ihre Polarisation. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Trondheim. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1934)	133
E. Olsson , Ein Bandenspektrum des Se_2 . (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 20. Juni 1934)	138

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 10. August 1934.

	Seite
Paul Specht , Über den Gleichrichter- und Photoeffekt am Siliciumcarbid-detektor. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1934)	145
E. Rupp , Polarisierung der Elektronen in magnetischen Feldern. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1934)	166
Diedrich Mahnke , Temperaturabhängigkeit der Dauerzugfestigkeit und Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934)	177
Sofie Dommerich , Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. VI. Richtungsabhängigkeit der Streckgrenze gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934) . . .	189
Atty König , Atomtrümmermessungen an metallischem Natrium. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934)	197
W. Helsenberg , Bemerkungen zur Diracschen Theorie des Positrons. (Eingegangen am 21. Juni 1934)	209
K. Sommermeyer , Die Sondencharakteristiken der Entladungen in Gasen von hohen Drucken. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1934)	232
A. I. Alchanow und M. S. Kosodaew , Emission positiver Elektronen aus einer radioaktiven Quelle. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1934)	249
W. H. E. Bander mann , Beitrag zur quantitativen photographischen Photometrie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1934)	266
E. N. Gapon , Zur Theorie des spontanen Positronzerfalls. (Eingegangen am 30. Mai 1934)	279

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 21. August 1934.

Martin Kassel , Zur Strukturempfindlichkeit des Tieftemperatur-Ionenleitvermögens von Steinsalzkristallen. Mit 10 Abbild. (Eingeg. am 8. Juni 1934)	287
J. Meixner , Über die Streuung von schnellen Elektronen nach der Diracschen Theorie. (Eingegangen am 25. Juni 1934)	312
Eugene W. Pike , Beitrag zur Kenntnis des normalen Kathodenfalls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1934)	319
E. Hiedemann, H. R. Asbach und K. H. Hoesch , Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern. I. Optische Untersuchung an einem Piezo-Quarz. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Juli 1934)	322
Ludwig Baumgardt , Über die Verallgemeinerung des Michelson-Versuches. (Eingegangen am 14. Mai 1934)	327

	Seite
W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky und T. Parfentjew , Zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung. (Eingegangen am 2. Juni 1934)	331
Ferenc Cavalloni , Über die relativen Intensitäten der Banden des $N_2\alpha$ -Systems, gemessen im Vakuumbogen und im Nachleuchten des aktiven Stickstoffes. Anregungsfunktion des Stickstoffnachleuchtens. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1934)	342
Hugo Dingler, H. Helmholtz und die Grundlagen der Geometrie. (Eingegangen am 19. Juni 1934)	348
G. Schweikert , Zur Theorie der Zustandsgleichung. I. (Eingeg. am 29. Juni 1934)	355
O. Haxel , Anregungsfunktion der Protonenemission des Aluminiumkerns bei hohen α -Strahl-Energien. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1934)	373
Sven Werner , Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934)	384
Chr. Füchtbauer, P. Schulz und A. F. Brandt , Verschiebung von hohen Serienlinien des Natriums und Kaliums durch Fremdgase, Berechnung der Wirkungsquerschnitte von Edelgasen gegen sehr langsame Elektronen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1934)	403
Hannes Alfvén und Per Ohlin , Ein neuer Impulszähler. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1934)	416
Johannes Picht , Zur Theorie der Interferenzerscheinungen an Linsenrasterfilmen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1934)	421
H. Cassel und E. Tohmfor , Über den Photoeffekt dünnster Schichten organischer Moleküle an der Grenze Wasser/Luft. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1934)	427
R. v. Melbom und E. Rupp , Berichtigung zu dem Artikel: Elektronenbeugung in weiten Winkeln	432

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 4. September 1934.

G. Mönch , Temperatureinfluß auf die Voltaspannung der Metalle. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1934)	433
P. Pfundt , Die Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes in ihrer Beziehung zu der Ultrastrahlungsmessung. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1934)	440
C. Hawley Cartwright und M. Czerny , Dispersionsmessungen am NaCl und KCl im langwelligen Ultrarot. II. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934)	457
M. Czerny , Eine Methode zur Messung kleiner Ausschläge bei der Lichtzeigerablesung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934)	468
C. Hawley Cartwright , Durchlässigkeitsmessungen im Spektralbereich von 50 bis 240 μ . Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934)	480

	Seite
W. Kudrjawzewa , Über die ultraviolette Fluoreszenz der röntgenisierten Steinsalzkristalle. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934) . .	489
P. Tartakowsky , Lichtelektrische Leitung und Energieniveaus der Elektronen in Kristallen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Juni 1934) . . .	504
Ludmila Reverdatto , Über die Absorption des Lichtes in Na-Cl-Kristallen, welche einem Elektronenbombardement unterworfen sind. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934)	512
A. Sokolow , Über die Energieniveaus des Elektrons in einem endlichen Kristallgitter. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1934) . .	520
Hans Bomke , Über die Berechnung der äußeren Austrittsarbeit W_a aus der Kompressibilität. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1934)	542
Selji Kaya , Pulverfiguren des magnetisierten Eisenkristalls. (Zweite Mitteilung.) Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1934)	551

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 6. September 1934.

Friedrich Knauer , Über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. II. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Mai 1934)	559
B. Kullenberg , Zum Starkeffekt in Helium. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1934)	567
G. Mönch , Die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung von Kupferoxydul. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1934)	576
R. F. Paton , Protonenemission durch Bor und Phosphor unter der Einwirkung energiereicher α -Strahlen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1934)	586
E. Henning und R. Schade , Messungen an Geiger-Müllerschen Zählrohren mit blanken Elektroden. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1934)	597
G. Bolla , Neue Frequenzen im Raman-Spektrum des Äthylalkohols. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1934)	607
W. Franz , Über den Compton-Effekt am gebundenen Elektron. (Eingegangen am 11. Juli 1934)	623
I. Ramakrishna Rao , Ramanfrequenzen des Natriumnitrats in verschiedenen Zuständen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1934)	650
I. Ramakrishna Rao , Struktur und Polarisation der Ramanbanden des Wassers. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934)	658
L. D. Mahajan , Der Einfluß tiefen Druckes auf die Lebensdauer von flüssigen Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Mai 1934)	663
E. Császár , Die Verallgemeinerung der Formel der schwarzen Strahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Juli 1934)	667

H. Bethe , Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von R. Schachenmeier. (Eingegangen am 28. Juni 1934)	674
R. Schachenmeier , Zur Theorie der Supraleitung. Entgegnung an Herrn Bethe. (Eingegangen am 12. Juli 1934)	680
Th. Neugebauer , Zur Theorie der Polarisationsenergie im kubischen Gitter. (Eingegangen am 18. Juli 1934)	693
Gustav Ortner und Josef Schintlmeister , Zur Radioaktivität von Samarium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Juli 1934)	698
V. Petržilka und L. Zachoval , Sichtbarmachung von Schwingungen einer Quarzplatte mittels der Schlierenmethode. Mit 5 Abbildungen. (Ein- gegangen am 20. Juli 1934)	700

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 17. September 1934.

H. Harmsen, G. Hertz und W. Schütze , Weitere Versuche zur Isotopentrennung. Reindarstellung des schweren Wasserstoffs durch Diffusion. Mit 7 Ab- bildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1934)	703
W. Holst und E. Hulthén , Eine Untersuchung über die Bandenspektren des Aluminiumhydrides und Aluminiumdeutrides. Mit 5 Abbildungen. (Einge- gangen am 27. Juni 1934)	712
W. Holst , Über ein neues Bandenspektrum von Aluminiumhydrid. Mit 5 Ab- bildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1934)	728
W. Holst , Über ein neues $^1\Sigma^{***} \rightarrow ^1\Pi$ -System des Aluminiumhydrides. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1934)	735
Walter Henneberg , Über achromatische elektrische Elektronenlinsen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Mai 1934)	742
H. Johansson , Das elektrische Immersionsobjektiv als System der Braunschen Röhre. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1934)	748
Paul Wenzel , Zur Theorie der anomalen α -Streuung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934)	754
Erich Frank , Über Reichweite und Absorption natürlicher H-Strahlen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1934)	764
H. Pose und K. Diebner , Streuung von α -Teilchen an H-Kernen. Mit 3 Ab- bildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1934)	773
A. Alchanjan und M. Kosman , Die Absorption harter Röntgenstrahlen im Blei. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1934)	779

L. Dobrezow , Ionisation von Alkalimetallatomen auf Wolfram, Molybdän und thoriertem Wolfram. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1934)	788
N. N. Malov , Die Berechnung der Erwärmung von zylindrischen Körpern im Kondensatorfelde. (Eingegangen am 2. Juli 1934)	802
K. Butkow , Die Absorptionsspektren der Dämpfe der Halogenverbindungen von dreiwertigem Wismut und Antimon. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1934)	810
K. Butkow und W. Tschassowenny , Absorptionsspektrum des Zinnsulfiddampfes. (Eingegangen am 1. Juli 1934)	815
V. Weisskopf , Berichtigung zu der Arbeit: Über die Selbstenergie des Elektrons. (Eingegangen am 20. Juli 1934)	817
Autorenregister	819
Namenregister für Band 86 bis 90	822

Un
Er
Sa
O₄
ba
de
Di
He
Ma
da
sa
un

tie
Ve
Pa
die
sin
die
nie
wo
sch
ha
Sie
ein
die
in
ein
klä
ach

Ch
192
5)
C. 1

Über die Deutung der O_4 -Spektren und die Existenz mehratomiger Polarisationsmoleküle.

Von **W. Finkelburg**¹⁾ in Karlsruhe, zur Zeit in Pasadena (Californien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934.)

Unter Übertragung der an zweiatomigen Polarisationsmolekülen gewonnenen Ergebnisse wird eine Deutung der im festen, flüssigen und hochkomprimierten Sauerstoff beobachteten Spektren gegeben, die ihren Eigenschaften nach einem O_4 -Polarisationsmolekül zugeschrieben werden müssen. Aus der Breite der sichtbaren kontinuierlichen Bänder lassen sich rohe Werte für die Dissoziationsenergie der angeregten O_4 -Zustände ermitteln, die wenige hundertstel Volt betragen. Die Unabhängigkeit des ultravioletten Bandenzuges von den überlagerten Herzbergschen Banden wird nachgewiesen und gezeigt, daß zur Erklärung der Maxima jeder der Banden nur Schwingungen des angeregten O_2 -Moleküls gegen das normale in Frage kommen. Die Existenz weiterer mehratomiger Polarisationsmoleküle ist zu erwarten. Die Untersuchung derartiger aus einem O_2 und einem anderen Partner zusammengesetzter Moleküle ermöglicht eine exakte Prüfung der hier vorgeschlagenen Deutungen.

1. Einleitung. Auf die Existenz schwach gebundener O_4 -Moleküle bei tiefen Temperaturen hatte schon G. N. Lewis²⁾ 1924 aus dem magnetischen Verhalten des flüssigen Sauerstoffs geschlossen und aus der Absättigung des Paramagnetismus mit abnehmender Temperatur die Dissoziationsenergie dieses hypothetischen O_4 zu $128 \text{ cal/Mol} = 0,0055 \text{ Volt}$ bestimmt. Später sind dann einzelne Absorptionsspektren des festen und flüssigen Sauerstoffs, die auch in gasförmigem Sauerstoff bei sehr hohen Drucken, nicht aber bei niedrigen Drucken beobachtet werden, diesem O_4 -Molekül zugeschrieben worden^{3) 4) 5)}. Außer einigen Banden zwischen $12\,600$ und 6800 \AA , die ganz schwach auch von Sauerstoff unter Atmosphärendruck absorbiert werden, handelt es sich namentlich um eine Anzahl kontinuierlicher Bänder im Sichtbaren und nahen Ultraviolett zwischen 6300 und 3400 \AA , sowie um einen Zug komplizierterer Banden zwischen 2900 und 2400 \AA . Da über die Deutung aller dieser Spektren noch erhebliche Unklarheit besteht, soll in der vorliegenden Mitteilung versucht werden, unter Richtigstellung einiger Irrtümer in der Literatur eine möglichst alle Beobachtungen erklärende Deutung zu geben. Wir werden ferner zeigen, daß durch Beobachtung ähnlicher, theoretisch zu erwartender mehratomiger Polarisations-

¹⁾ International Research Fellow. — ²⁾ G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2027, 1924. — ³⁾ O. R. Wulf, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 609, 1928. — ⁴⁾ W. Finkelburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932. — ⁵⁾ J. W. Ellis u. H. O. Kneser, ebenda **86**, 583, 1933; ferner R. Guillien, C. R. **198**, 1223, 1486, 1934.

moleküle eine klare Entscheidung über die Richtigkeit der hier gegebenen Deutung in allen ihren Einzelheiten möglich ist.

2. *Die Deutung der sichtbaren kontinuierlichen Bänder.* Wir beginnen mit den kontinuierlichen Bändern im Sichtbaren. Im Gegensatz zu den atmosphärischen Sauerstoffbanden bei 7600 Å, die bei geringem Druck ($p < 100$ Atm.) als scharfe Banden mit Rotationsstruktur erscheinen und bei steigendem Druck erst durch die schrittweise verfolgbare Druckverbreiterung zu einem kontinuierlichen Band werden¹⁾, sind die zwischen 6300 und 3400 Å liegenden Bänder von Beginn an schon bei relativ niedrigem Druck völlig kontinuierlich; sie besitzen eine ziemlich scharfe Grenze nach langen Wellen, einen langsamen Intensitätsabfall nach kurzen Wellen zu. Die Bänder werden von gasförmigem Sauerstoff bei geringem Druck nicht absorbiert und ihre Intensität steigt nach Messungen von Steiner und dem Verfasser¹⁾ mit steigendem Druck stärker als linear, wahrscheinlich quadratisch, an. Diese Eigenschaften legen die Deutung der Banden als Spektren eines aus zwei O_2 -Molekülen unter dem Einfluß von Polarisationskräften²⁾ gebildeten O_4 -Moleküls nahe. Da die Breite der Bänder auch im Spektrum des festen Sauerstoffs (Temperatur $< 550^\circ$ abs.) beträchtlich ist³⁾, hängt sie offensichtlich mit Energieminima in den Potentialkurven der beiden kombinierenden O_4 -Zustände zusammen.

Die Zuordnung dieser kontinuierlichen Bänder zum $(O_2)_2$ -Molekül ist schon früher vom Verfasser⁴⁾ und wenig später unabhängig von Ellis und Kneser⁵⁾ vorgeschlagen worden. Letztere versuchen in ihrer Arbeit, aus der Breite der Bänder auf die Dissoziationsenergie des O_4 zu schließen, indem sie den Abstand des Intensitätsmaximums jedes Bandes von seiner kurzwelligen Grenze als Dissoziationsenergie deuten wollen⁶⁾. Dieser Versuch beruht aber auf einem Irrtum. Einmal nämlich setzt diese Deutung einen kernabstandsunabhängigen Verlauf der Potentialkurve des oberen Zustandes voraus, was im Widerspruch zu allen Erfahrungen an Polarisationsmolekülen steht, und zweitens beruht die angebliche Übereinstimmung dieses Wellenzahlabstandes mit der Dissoziationsenergie auf einem Irrtum bei der Energieberechnung, indem der Dissoziationsenergie von 128 cal/Mol eine Wellen-

¹⁾ W. Finkelburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932. —

²⁾ Unter „Polarisationskräften“ verstehen wir natürlich ganz allgemein die Londonschen „Kräfte zweiter Ordnung“ (vgl. ZS. f. Phys. **63**, 245, 1930).

— ³⁾ J. C. McLennan, H. D. Smith u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada **24**, 65, 1930. — ⁴⁾ W. Finkelburg, Phys. ZS. **34**, 546, 1933. —

⁵⁾ J. W. Ellis u. H. O. Kneser, ebenda **86**, 583, 1933. — ⁶⁾ Die nach der Londonschen Theorie berechnete Dissoziationsenergie des O_4 liegt in Übereinstimmung mit Lewis Schätzung etwas unter 0,01 Volt.

zahlbreite von 45 cm^{-1} (und nicht $450!$) entspricht, während die angegebene Halbbreite der kontinuierlichen Bänder die Größenordnung 300 bis 500 cm^{-1} besitzt.

Eine plausible Deutung der Bänder dagegen ergibt sich unter Übertragung der bei den zweiatomigen Polarisationsmolekülen gewonnenen Ergebnisse¹⁾ aus der Potentialkurvendarstellung Fig. 1. Hier ist, wie üblich, die potentielle Energie der beiden Partner — in diesem Fall der beiden O_2 -Moleküle — gegeneinander als Funktion des Abstandes für den Grundzustand und einen angeregten Zustand des O_4 dargestellt. Die Potentialkurve des Grundzustandes besitzt kein merkliches Minimum, da die Dissoziationsenergie nur $0,0055$ Volt beträgt. Im angeregten Zustand dagegen müssen wir wegen der Breite der Bänder ein schwaches Minimum und ein früheres Ansteigen der Potentialkurve

bei abnehmendem Kernabstand annehmen, *beides* in Übereinstimmung mit allen bekannten Ergebnissen bei zweiatomigen Polarisationsmolekülen. Das Maximum des Bandes entspricht den nach dem Franck-Condon-Prinzip wahrscheinlichsten Übergängen *a*, die langwellige Grenze dem Übergang *b* und der kurzwellige Teil

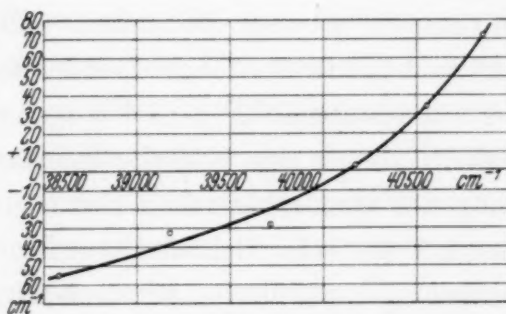


Fig. 1.

des Bandes den Übergängen *c*. Da ferner stets einige O_2 -Moleküle genügend kinetische Energie besitzen, um im Stoß etwas die Potentialkurve des Grundzustandes „hochzulaufen“, finden mit geringerer Energie auch Übergänge *c'* statt, die den violetten Ausläufer der Bänder erklären. Infolge der hier noch nicht berücksichtigten Rotation stellen die einzelnen Übergänge schmale Banden dar, was die Unschärfe auch der langwelligen Grenze der Bänder erklärt. Wie Fig. 1 zeigt, läßt sich also angesichts der Kleinheit der Dissoziationsenergie des Grundzustandes aus den Spektren über diese nichts aussagen, dagegen gibt der Abstand der langwelligen Grenze vom Maximum in jedem Band einen rohen Wert für die Dissoziationsenergie des betreffenden angeregten Zustandes. Für die den verschiedenen kontinuierlichen Bändern entsprechenden angeregten Zustände des O_4 ergeben sich so Dissoziationsenergien von $0,02$ bis $0,05$ Volt, also größenordnungsmäßig durchaus zu erwartende Werte. Für steigende Temperatur folgt aus unserer Deutung eine wachsende Ausdehnung der Bänder nach Violett, was durch

¹⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei W. Finkelburg, Phys. ZS. 34, 546, 1933.

Untersuchung der Absorption des komprimierten Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur leicht geprüft werden kann.

Scheint diese Deutung der kontinuierlichen Bänder als Spektren eines O_4 -Polarisationsmoleküls durch ihre Eigenschaften ziemlich gesichert, so bestehen doch noch große Schwierigkeiten bei der Deutung der angeregten Zustände selbst. Von Ellis und Kneser¹⁾ ist auf Grund von Kombinationsbeziehungen zwischen den einzelnen Bändern eine Deutung vorgeschlagen worden, bei der die schwach auch in der Atmosphäre beobachteten ultraroten Banden einem Übergang im O_2 -Molekül vom Grundzustand $^3\Sigma$ zu dem theoretisch vorhergesagten und durch Messungen der spezifischen Wärme²⁾ auch festgestellten $^1\Delta$ -Zustand zugeschrieben werden, während die oben behandelten sichtbaren und kurzwelligen Bänder doppelt angeregten $(O_2)_2$ -Zuständen zugeordnet werden. Gegen diese Deutung erheben sich theoretisch schwere Bedenken. Einmal nämlich ist schwer einzusehen, daß nach der Intensität der Bänder der unter Durchbrechung zweier Auswahlverbote erfolgende $^3\Sigma \rightarrow ^1\Delta$ -Übergang etwa um eine Größenordnung intensiver auftritt als der eine einfache Interkombination darstellende $^3\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ -Übergang der atmosphärischen Banden. Zweitens aber sollte theoretisch angesichts der sehr kleinen Dissoziationsenergie die Kopplung zwischen den beiden O_2 -Molekülen so schwach sein, daß Übergänge zu doppelt angeregten Termen, d. h. unter Anregung je eines Elektrons in jedem der beiden O_2 -Moleküle, extrem unwahrscheinlich sind und nicht, wie beobachtet, in gleicher Intensität wie die Übergänge zu einfach angeregten Zuständen auftreten. Auf der anderen Seite ist nicht nur die zahlenmäßige Übereinstimmung der beobachteten Bänder mit der Ellis-Kneserschen Deutung innerhalb der allerdings geringen Meßgenauigkeit vollkommen, sondern es treten auch alle die und nur die nach der Ellis-Kneserschen Hypothese zu erwartenden Bänder auf.

Nehmen wir deshalb diese Deutung als vorläufige Arbeitshypothese an³⁾, so kommen wir nach unseren obigen Überlegungen zu Aussagen über die einzelnen kombinierenden O_4 -Zustände. Daß der O_4 -Grundzustand entsprechend der sehr kleinen Dissoziationsenergie nur wenig vom O_2 -Grundzustand verschieden ist, wurde schon gezeigt. Ein ähnliches Verhalten haben wir für den aus der Zusammenführung eines normalen und eines $^1\Sigma$ -Sauerstoffmoleküls entstehenden O_4 -Term zu erwarten. Denn besäße dieser ein merkliches Minimum, so könnten nicht scharfe, bei steigendem

¹⁾ J. W. Ellis u. H. O. Kneser, ZS. f. Phys. **86**, 583, 1933. — ²⁾ B. Lewis u. G. v. Elbe, Phys. Rev. (2) **41**, 678, 1932. — ³⁾ Für die Möglichkeit einer Prüfung der Hypothese vgl. Abschnitt 4.

Druck verbreiternde Banden beobachtet werden, sondern ein von Beginn an breites Band. Die atmosphärischen Banden des O_4 wären demnach einfach gestörte O_2 -Banden. Für den aus zwei angeregten O_2 -Molekülen entstehenden ($^1\Sigma + ^1\Delta$)-Zustand des O_4 ergäbe sich aus der Bandbreite eine Dissoziationsenergie von etwa 0,03 Volt, für den ($^1\Delta + ^1\Delta$)-Zustand eine noch etwas größere in Übereinstimmung mit der Erwartung stärkerer Polarisationswirkung bei Beteiligung von Molekülzuständen mit resultierenden Bahnimpulsmomenten.

3. *Der ultraviolette Bandenzug 2900 bis 2400 Å.* Wir wenden uns jetzt dem ultravioletten Bandenzug zwischen 2900 und 2400 Å zu. Beobachtet sind 11 Banden mit von 700 auf 300 cm^{-1} abnehmenden Abständen; an das kurzwellige Ende schließt sich ein intensives Kontinuum an. Steiner und der Verfasser¹⁾ haben durch Messungen nachgewiesen, daß die Absorption im komprimierten Sauerstoff zwischen 60 und 600 Atm. quadratisch mit dem Druck ansteigt, woraus die Zuordnung zu einem $(O_2)_2$ -Molekül folgt. Da die Banden gegen die Dissoziationsenergie des normalen O_2 -Moleküls (5,1 Volt) konvergieren, wurde als oberer Zustand der Banden ein $(O_2)_2$ -Zustand angenommen, dessen eines O_2 normal und dessen anderes O_2 angeregt ist, aber in zwei normale O-Atome dissoziiert. Aus der Intensitätsverteilung folgte, daß dieser angeregte O_2 -Zustand wesentlich instabiler sein muß, d. h. einen wesentlich größeren Kernabstand besitzen muß, als der O_2 -Grundzustand. Jede der Banden besitzt drei Maxima, deren intensivstes in der Mitte liegt. Die Abstände der Seitenmaxima vom mittleren sind für alle elf Banden konstant 136 cm^{-1} für das langwellige und 119 cm^{-1} für das kurzwellige. Aus theoretischen Gründen und wegen dieser vermeintlichen Triplettstruktur wurde der Bandenzug einem $^3\Sigma \rightarrow ^3\Delta$ -Übergang des O_2 im $(O_2)_2$ zugeordnet²⁾. Zwei Hauptfragen sind bei diesem Spektrum noch offen:

1. Der Zusammenhang des Systems mit einem von Herzberg³⁾ schwach in Sauerstoff von Atmosphärendruck gefundenen Bandenzug, dessen Banden aus je einem Q-Zweig bestehen (Deutung $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^+$) und deren

¹⁾ W. Finkelburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932. —

²⁾ Zusatz bei der Korrektur. In einer Notiz in den Naturwissenschaften (**22**, 237, 1934) weisen Ny Tsi Zé und Choong Shin Piaw auf die Übereinstimmung einiger dieser Banden mit einigen von ihnen gemessenen Ozonbanden hin und schließen daraus auf eine ähnliche Elektronenstruktur von O_3 und O_4 . Ganz abgesehen von den theoretisch gegen diese Deutung sprechenden Gründen kann aber die Übereinstimmung nur eine zufällige sein, da die zum Vergleich herangezogenen Ozonbanden einige wenige aus einer sehr großen Anzahl gleich intensiver sind und der ganze Charakter der Banden ein anderer als der der O_4 -Banden ist. — ³⁾ G. Herzberg, Naturwissensch. **20**, 577, 1932.

extrapolierte Nulllinien annähernd mit unsern mittleren Maxima zusammenfallen.

2. Die Deutung der drei Maxima der Banden, die, wie wir sehen werden, nicht als Tripletstruktur gedeutet werden können.

Wir können nun unter der Voraussetzung, daß weder in unseren noch in Herzbergs Wellenlängenmessungen ein erheblicher Maßstabsfehler enthalten ist, die Unabhängigkeit unseres Bandenzuges von dem Herzbergschen nachweisen. Dazu steigern wir die Genauigkeit unserer Wellenlängenwerte der mittleren Bandenmaxima durch Benutzung der Messungen der Nebenmaxima (Tabelle 1). Nachdem nämlich nachgewiesen ist, daß die Nebenmaxima konstante Abstände von den mittleren Maxima besitzen, lassen sich durch Addition bzw. Subtraktion dieser Abstände von den Meßwerten der Nebenmaxima je zwei neue unabhängige Werte für die mittleren

Maxima gewinnen. Durch Mittelbildung ergeben sich so erheblich genauere Werte für die Wellenlängen unserer elf Banden. Trägt man jetzt für die sechs Herzbergschen Banden, die mit den unseren annähernd zusammenfallen, den Wellenzahl-
abstand der Herzbergschen Nulllinien von unseren Hauptmaxima gegen die Wellenzahlen der Banden selbst auf, so erhält

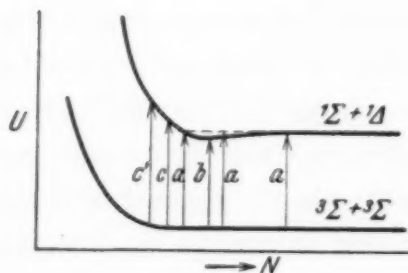


Fig. 2.

man die in Fig. 2 eingezeichneten Punkte, die einwandfrei zeigen, daß eine systematische Abweichung zwischen dem Herzbergschen Bandenzug und dem unseren besteht¹⁾. Beide Bandensysteme sind also unabhängig, d. h. das O_2 -Molekül besitzt zwei verschiedene in normale Atome dissoziierende angeregte Zustände mit annähernd gleichem Kernabstand von $1,5 \text{ \AA}$ und annähernd gleichem Verlauf der Schwingungsquanten.

Bezüglich der drei Maxima jeder unserer Banden ist von Steiner und dem Verfasser²⁾ zwingend nachgewiesen worden, daß sie nicht als die drei Zweige einer Bande gedeutet werden können. Auch die zunächst angenommene Deutung als Tripletstruktur des $^3\Delta$ -Terms erweist sich bei

¹⁾ Man könnte hier einwenden, daß wir nicht die Abstände der Herzbergschen Nulllinien gegen unsere Bandenmaxima auftragen dürften, weil diese auch im gleichen System nicht konstant zu sein brauchten. Wir werden aber zeigen, daß unsere Maxima als einzelne Schwingungsbanden gedeutet werden müssen, und die Schärfe der Maxima zeigt, daß die Rotation ohne wesentlichen Einfluß auf ihre Wellenlänge ist. Im gleichen Bandensystem müßte der Abstand Nulllinie—Maximum dieser Art also konstant sein, und unser Beweis ist stichhaltig.

— ²⁾ W. Finkelburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932.

Tabelle 1.

Wellenzahlen der Ultraviolettbanden des O₄ und der Nulllinien der Herzberg-Banden.

Messungen Finkelnburg und Steiner cm ⁻¹	Ver- besserte Werte cm ⁻¹	Nulllinien der Herzbergbanden des O ₂	Messungen Finkelnburg und Steiner cm ⁻¹	Ver- besserte Werte cm ⁻¹	Nulllinien der Herzbergbanden des O ₂
35 067	35 192		39 036	39 175	39 142
35 300			39 158		
			39 312		
35 755	35 906		39 592	39 714	39 685
35 909			39 702		
36 025			39 829		
36 486	36 621		40 036	40 171	40 173
36 619			40 165		
36 740			40 294		
37 164	37 309		40 424	40 556	40 589
37 330			40 556		
37 414			40 671		
37 839	37 974		—	40 853	40 924
37 982			—		
38 084			40 971		
38 450	38 585	(38 530)			41 157
38 584					
38 703					

näherer Betrachtung als unhaltbar. Abgesehen von der beträchtlichen Schärfe der Maxima [Einzelheiten der O₂-Bandenstruktur sollten analog wie bei den anderen (O₂)₂-Spektren bereits ausgeschmiedet sein!] folgt nämlich theoretisch aus der Wechselwirkung von Elektronenbewegung und Schwingung eine Abhängigkeit der Multiplettaufspaltung von der Schwingungsquantenzahl, und eine solche ist auch tatsächlich bei allen untersuchten Multiplettbanden gefunden worden. Bei der starken Anharmonizität und lockeren Bindung in unserem angeregten O₂-Zustand sollte diese Änderung der Triplettaufspaltung mit der Schwingungsquantenzahl besonders groß sein. Im Gegensatz hierzu sind die beobachteten Abstände der drei Maxima in allen Banden, d. h. beim wenig schwingenden wie beim nahezu dissoziierenden Molekül, konstant. Da ebenso wie für die Multiplettaufspaltung auch für jede andere auf Elektroneneigenschaften beruhende Aufspaltung die Abhängigkeit von der Schwingung zu erwarten ist, scheint zwangsläufig zu folgen, daß unsere drei Maxima weder durch Elektroneneigenschaften noch, wie schon früher nachgewiesen, durch Rotations-eigenschaften des Moleküls erklärt werden können.

Es bleibt hiernach nur noch eine Möglichkeit übrig, nämlich diese Struktur durch Schwingungseigenschaften des $(\text{O}_2)_2$ -Moleküls zu erklären; und da die elf Banden des Bandenzuges den verschiedenen Schwingungen der beiden O-Atome im angeregten O_2 innerhalb des $(\text{O}_2)_2$ entsprechen, müssen wir die Maxima der Banden den Schwingungen des angeregten O_2 gegen das unangeregte im O_4 zuordnen. Eine derartige O_2 — O_2 -Schwingungsstruktur sollte wegen der geringen Bindung in erster Näherung unabhängig sein von den Schwingungen in dem einen O_2 ; die durch sie bewirkten Intensitätsmaxima sollten in Übereinstimmung mit der Beobachtung auch bei hohen Drucken scharf bleiben, und die Abstände der Maxima sollten wegen der Anharmonizität der Schwingung von Rot nach Violett abnehmen, wieder in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß der Abstand der beiden ersten Maxima 136 cm^{-1} , der zwischen dem zweiten und dritten 119 cm^{-1} beträgt.

Deuten wir hiermit den Abstand 136 cm^{-1} als Grundschwingungsquant der O_2 — O_2 -Schwingung, so bedeutet das die Annahme eines deutlichen Minimums der Potentialkurve dieses angeregten O_4 -Zustandes, im Gegensatz zu den oberen Zuständen der kontinuierlichen Bänder im Sichtbaren. Während jene aber durch Zusammenführung von zwar angeregten, aber — wie Kernabstände und Größe der Schwingungsquanten zeigen — kaum deformierten O_2 -Molekülen entstehen, entsteht der obere Zustand unserer ultravioletten Banden durch Zusammenführung eines normalen und eines stark deformierten O_2 -Moleküls (siehe vergrößerten Kernabstand und aufgelockerte Bindung!). Wir erwarten hier also schon theoretisch eine größere Wechselwirkung, die leicht zur Ausbildung einiger stabiler Schwingungszustände der beobachteten Größe führen kann. Auf der anderen Seite zeigt die angenäherte Übereinstimmung der extrapolierten Konvergenzstelle der Banden mit der O_2 -Dissoziationsenergie, daß die zur Dissoziation dieses O_4 -Zustandes in zwei O_2 -Moleküle erforderliche Energie nur einige hundert cm^{-1} betragen kann, und das Auftreten von nur drei Maxima in jeder Bande ist damit in Übereinstimmung. Schon der vierte O_2 — O_2 -Schwingungszustand würde also oberhalb der Dissoziationsenergie dieses $(\text{O}_2)_2$ -Zustandes liegen. Ein solches Verhalten der Schwingung ist für zweiatomige Moleküle ungewöhnlich, für mehratomige von der Art des hier behandelten wegen der komplizierteren Wechselwirkungen aber durchaus nicht unwahrscheinlich.

4. *Sonstige mehratomige Polarisationsmoleküle.* Es liegt nun nahe, im Anschluß an unsere obigen Überlegungen die Frage aufzuwerfen, ob das $(\text{O}_2)_2$ -Polarisationsmolekül einen Sonderfall darstellt oder ob wir ganz all-

gemein mit der Existenz ähnlicher mehratomiger Polarisationsmoleküle zu rechnen haben. Letzteres ist nun sicher der Fall, da ja schon eine sehr geringe Wechselwirkung zur Bildung derartiger Moleküle ausreicht. Wir erwarten deshalb neben Molekülen der Typen A_2-A_2 und A_2-B_2 auch solche vom Typ A_2-C , d. h. Polarisationsbindung zwischen einem Molekül und einem polarisierbaren Atom. Daß bisher lediglich das O_4 -Molekül beobachtet worden ist, liegt an der günstigen spektralen Lage der oben besprochenen Spektren. Zur Beobachtung weiterer mehratomiger Polarisationsmoleküle kommen, da ihre Existenz auf das Gebiet niedriger Temperaturen und sehr hoher Drucke beschränkt ist, in erster Linie Verbindungen zwischen stabilen Gasen in Frage. Hier interessieren uns besonders die Sauerstoff-Polarisationsmoleküle vom Typ O_2-X_2 und O_2-Y , weil wir über deren Spektren etwas aussagen können, und weil die Untersuchung dieser Moleküle im hochkomprimierten Gas die noch offenen Fragen bezüglich der Deutung der O_4 -Spektren zur Entscheidung bringen kann.

Ersetzen wir nämlich im O_4 ein unangeregtes O_2 durch ein ähnliches, schwerer anregbares Molekül, z. B. N_2 , so erwarten wir die Absorption aller derjenigen O_4 -Spektren durch diese O_2-X_2 -Moleküle, durch deren Absorption nur ein O_2 angeregt wird, weil der Ersatz eines normalen O_2 etwa durch ein N_2 keinen prinzipiellen Einfluß auf die Elektronensprungspektren ausüben kann. Die zu doppelt angeregten O_4 -Zuständen gehörenden Spektren dagegen können offensichtlich von O_2-X_2 -Molekülen nicht absorbiert werden. Wir haben also hier die Möglichkeit einer Entscheidung über die Richtigkeit der Ellis-Kneserschen Hypothese¹⁾ der Doppelanregung bei Absorption der sichtbaren O_4 -Bänder²⁾. Der ultraviolette Bandenzug im Gebiet 2900 bis 2400 Å sollte, da er zur Anregung nur eines O_2 führt, auch von einem O_2-X_2 -Molekül absorbiert werden, doch erwarten wir eine geringe Änderung der Struktur der einzelnen Banden, da die Schwingung des O_2 gegen das X_2 von der Natur des X_2 abhängt. Hier kann durch die gleichen Versuche also eine Entscheidung über die Richtigkeit unserer Erklärung der Bandenmaxima als O_2-O_2 -Schwingungsstruktur herbeigeführt werden.

¹⁾ J. W. Ellis und H. O. Kneser, ZS. f. Phys. **86**, 583, 1933. —

²⁾ Zusatz bei der Korrektur. In einer eben erschienenen Arbeit (C. R. **198**, 1486, 1934) findet Guillien eine stärkere Abnahme der Absorption der sichtbaren Bänder als der der 7600 Å-Banden bei Zusatz von Stickstoff zum flüssigen Sauerstoff und glaubt damit die Zugehörigkeit der sichtbaren Banden zum O_4 , der bei 7600 Å aber zum O_2 bewiesen zu haben. Nach unseren Überlegungen ist durch derartige Versuche ein solcher Beweis nicht möglich, doch sprechen die Versuche für die Zuordnung der sichtbaren Bänder zu doppelangeregten Molekülen.

Zu dieser letzten Untersuchung dürften namentlich die Sauerstoff-Edelgas-Polarisationsmoleküle vom Typ O_2-Y geeignet sein, da wir aus den Untersuchungen über die zweiatomigen Metall-Edelgas-Polarisationsmoleküle über die Wirkung der verschiedenen Edelgase gut unterrichtet sind. Wegen der mit steigender Ordnungszahl zunehmenden Polarisierbarkeit der Edelgase erwarten wir erstens eine Zunahme der Gesamtaborption unserer Banden beim Übergang von Helium zu Argon, Krypton und Xenon, und zweitens, soweit überhaupt beobachtbar, ein Zusammenrücken der Maxima der einzelnen Banden, d. h. eine Abnahme der O_2-Y -Schwingungsquanten. Wir können aber noch einen Schritt weiter gehen und unter Verwendung der bekannten kritischen Daten der Gase zu quantitativen Schlüssen gelangen. Die aus der empirischen Zustandsgleichung sowie aus den kritischen Daten der Gase errechneten van der Waalsschen Anziehungskonstanten a sind für N_2 , CO und Ar innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit gleich der des O_2 . Bei Untersuchung von Molekülen O_2-X bzw. O_2-Y mit diesen Gasen sollte man also Gleichartigkeit der zum einfach angeregten O_2 gehörenden Spektren mit den O_4 -Spektren erwarten, wenn wirklich die Polarisierbarkeiten maßgebend sind. Eine sechsmal kleinere a -Konstante besitzen H_2 und Ne, während die Anziehungskonstante des Heliums nur $1/40$ der des O_2 beträgt. Die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung von O_2-He -Spektren ist also extrem klein. Von den sonst noch in Frage kommenden Gasen haben Methan die 1,6fache, Krypton die 1,7fache und Xenon die 3fache Anziehungskonstante wie O_2 . Die Untersuchung der O_2-Xe -Spektren wäre deshalb wegen der zu erwartenden größeren Dissoziationsenergien in allen Zuständen von besonderem Interesse.

Mein Dank gilt wieder Herrn Prof. Dr. R. A. Millikan für die Gastfreundschaft in seinem Institut, den Herren Dr. J. W. Ellis, Dr. R. M. Badger und Dr. W. V. Houston für interessante Diskussionen.

Pasadena/Calif., Norman Bridge Laboratory of Physics, California Institute of Technology, April 1934.

Bemerkung zu vorstehender Arbeit
„Über die Deutung der O_4 -Spektren und den Nachweis
mehratomiger Polarisationsmoleküle“
von W. Finkelburg.

Von **H. Salow** in Berlin.

(Eingegangen am 5. Juli 1934).

Durch die Freundlichkeit von Herrn W. Finkelburg erhielt ich kurz vor dem Erscheinen Kenntnis von der vorstehenden Arbeit. Im Verfolg der von Finkelburg und Steiner begonnenen Arbeit¹⁾ über die O_2 -Absorption bei hohen Drucken habe ich auf Veranlassung von W. Steiner im November 1933 eine Untersuchung des Fremdgaseinflusses auf die O_2 -Absorption von 2400 bis 2900 Å begonnen. Dabei zeigte sich eine Erhöhung der Absorption durch Zusatzgase in der Reihenfolge He, Ne, Ar, N_2 , CO_2 . Von einigen dieser Resultate erhielt Herr W. Finkelburg zu Anfang April dieses Jahres briefliche Mitteilung. Da aber die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, kann nicht endgültig zu den theoretischen Überlegungen Finkelburgs Stellung genommen werden.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ W. Finkelburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über thermische Diffusion in Gasgemischen.

Von **Grete Blüh** und **Otto Blüh** in Prag.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1934.)

Die thermische Diffusion von Gemischen von Wasserstoff-Kohlendioxyd und Wasserstoff-Stickstoff wird mit einer interferometrischen Methode beobachtet.

Einleitung.

In einem Gemisch beliebigen Aggregatzustandes erzeugt ein Temperaturunterschied eine Konzentrationsänderung. Diese Erscheinung ist zuerst an einem Flüssigkeitsgemisch von Ludwig¹⁾ und von Soret²⁾ beobachtet worden (Ludwig-Soret-Effekt). In jüngster Zeit wurde dieser Effekt auch an festen Körpern — an einem Mischkristall von CuBr—AgBr — von H. Reinhold und E. Schulz³⁾ nachgewiesen, wobei sich diese Untersuchung auf eine thermodynamische Theorie von C. Wagner⁴⁾ stützen konnte.

Enskog⁵⁾ und Chapman⁶⁾ gelang es, basierend auf der kinetischen Theorie der Gase, eine Voraussage über die in Gasgemischen bei Temperaturunterschieden auftretende teilweise Entmischung zu machen. Diese Erscheinung erhielt von Chapman den Namen „thermische Diffusion“ (th. D.); sie hat insofern Bedeutung, weil ihre Beobachtung einen Weg zur Erforschung der Größe der Molekularkräfte bietet. Im Anschluß an die theoretischen Arbeiten wurden von Chapman und Dootson⁷⁾, später von Ibbs⁸⁾ und Mitarbeitern mehrere experimentelle Untersuchungen über diesen Gegenstand ausgeführt, welche die Theorie bestätigten. Die vorliegende Arbeit will mit Hilfe einer anderen Beobachtungsmethode gleichfalls einen experimentellen Beitrag zu dieser Frage liefern.

¹⁾ C. Ludwig, Wiener Ber. **20**, 539, 1856. — ²⁾ Ch. Soret, Arch. de Genève **2**, 48, 1879; **4**, 209, 1880. — ³⁾ H. Reinhold u. E. Schulz, ZS. f. phys. Chem. (A) **164**, 241, 1933. — ⁴⁾ C. Wagner, Ann. d. Phys. **3**, 629, 1929. — ⁵⁾ D. Enskog, Phys. ZS. **2**, 538, 1911; Ann. d. Phys. **38**, 742, 1912. — ⁶⁾ S. Chapman, Proc. Roy. Soc. London (A) **93**, 1, 1916; Phil. Transact. **217**, 157, 1917; Phil. Mag. **34**, 146, 1917. — ⁷⁾ S. Chapman u. F. W. Dootson, Phil. Mag. **33**, 268, 1917. — ⁸⁾ T. L. Ibbs, a. a. O.

1. Grundlagen der Theorie der thermischen Diffusion.

Die Theorie der th. D. hängt eng zusammen mit den einfachsten dynamischen Erscheinungen in Gasen¹⁾, nämlich mit der inneren Reibung, der Wärmeleitung und der Diffusion, für welche die Annahmen der klassischen Theorie weitgehend anwendbar sind. Bei den genannten Phänomenen handelt es sich um Vorgänge, welche zu einem Gleichgewichtszustand hinstreben, wenn anfänglich innerhalb des Gases eine Ungleichmäßigkeit bzw. der Geschwindigkeit, der Wärme oder der Konzentration vorhanden ist. Nach der kinetischen Theorie erfolgt der Ausgleich durch Vermittlung der hin- und herfliegenden Moleküle. Trotz der großen mittleren Geschwindigkeit, welche die Moleküle eines Gases bei Normalbedingungen haben (für Wasserstoff: 1839 m/sec), wird der Transport der obengenannten Größen doch nur sehr langsam erfolgen, weil die Moleküle eine sehr große Zahl von Zusammenstößen mit anderen Molekülen erfahren, wobei sie nur sehr kleine Wege jeweils zurücklegen.

Über die Art der von den Molekülen ausgeübten abstoßenden Kräfte, wie sie beim Zusammentreffen von zwei Molekülen auftreten, lassen sich zwei Annahmen machen. Einmal betrachtet man die Moleküle als elastische Kugeln, welche nach den Gesetzen des Stoßes aufeinander wirken, wie bei der Ableitung des Gasdruckes in der elementaren kinetischen Theorie angenommen wird. Oder man geht von der allgemeinen Annahme aus, daß zwischen den punktförmig gedachten Molekülen abstoßende Zentralkräfte herrschen, die verkehrt proportional mit einer Potenz der Entfernung wirken. Die Annahme des elastischen Stoßes kann selbstverständlich als Spezialfall der abstoßenden Zentralkräfte angesehen werden. Diese abstoßende Kraft kann dargestellt werden durch den Ausdruck

$$K = \frac{\text{const}}{\left(\frac{r}{r_0}\right)^q},$$

wo r der Abstand der Teilchen und q eine Konstante bedeutet. Maxwell hat das allgemeine Abstoßungsgesetz für den Fall $q = 5$ spezialisiert, da dieser Ansatz bei der mathematischen Durchrechnung der dynamischen Erscheinungen in Gasen bedeutende Vereinfachungen gestattet.

In diesem Falle erhält man für die Diffusion eines Gasgemisches die Diffusionsgleichung $I = -D_{12} \cdot \text{grad } \lambda$, wonach der Diffusionsstrom dem Konzentrationsgradienten proportional ist und vom Gefälle der Temperatur

¹⁾ Vgl. z. B. J. H. Jeans, *Dynamische Theorie der Gase*. IV. Aufl. Übersetzt von R. Fürth. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1926.

nicht abhängt. Enskog (l. c.) und Chapman (l. c.) haben später unabhängig voneinander die Theorie zu verallgemeinern gesucht und fanden dabei, daß in der Diffusionsgleichung neben dem Konzentrationsgradienten $\partial \lambda / \partial x$ auch Glieder mit $\partial T / \partial x$ vorkommen. $\partial T / \partial x$ bedeutet ein Temperaturgefälle in der x -Richtung und zeigt an, daß bei Vorhandensein eines solchen Gefälles ein Diffusionsprozeß vor sich geht, selbst wenn kein Unterschied der Konzentration vorhanden ist. Chapman hat die Erscheinung der thermischen Diffusion in einer Reihe von Arbeiten theoretisch behandelt, in welchen die Größe der Entmischung in einem Gasgemisch berechnet wird, welches einem Temperaturgefälle ausgesetzt ist.

Die Gleichung für die th. D. lautet:

$$u'_0 = -D_t \frac{\partial \log T}{\partial x},$$

wo u'_0 der Diffusionsstrom der schwereren Moleküle, T die absolute Temperatur und D_t der Koeffizient der thermischen Diffusion ist. Die th. D. hat eine Ungleichmäßigkeit in der Zusammensetzung des Gasgemisches zur Folge; diese kann aber nur bis zu einem ganz gewissen Grade eintreten, weil der gewöhnliche Diffusionsprozeß, der charakterisiert ist durch den Koeffizienten D_{12} , dahin strebt, die thermisch entstandene Entmischung wieder rückgängig zu machen. Für den Gleichgewichtszustand lautet die Gleichung für die thermische Entmischung, die durch ein Temperaturgefälle in der x -Richtung bewirkt wird, folgendermaßen:

$$\frac{\partial \lambda_1}{\partial x} = -\frac{\partial \lambda_2}{\partial x} = -k_t \frac{\partial \log T}{\partial x},$$

wo $\lambda_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2}$ und $\lambda_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$ (1 und 2 sind die Indizes des schweren bzw. leichten Gases in der Mischung), T die absolute Temperatur, und k_t das Verhältnis des Koeffizienten der th. D. zu dem Koeffizienten der gegenseitigen Diffusion D_{12} bedeuten. Integriert man diese Gleichung zwischen zwei Grenzen für x , z. B. x_{warm} und x_{kalt} , so erhält man die Änderung in λ_1 oder λ_2 :

$$\Delta \lambda_1 = -\Delta \lambda_2 = -k_T \cdot \log T_2/T_1.$$

T_2 ist die Temperatur der warmen Seite, T_1 die der kalten Seite. Der Wert von k_t hängt nach der Theorie ab von den Massen und Größen der Moleküle, und zwar so, daß ein großes Massen- oder Größenverhältnis eine große Entmischung hervorruft. Außerdem ist der Effekt abhängig von der Natur der Kräfte, die während des Zusammenstoßes wirken, indem er seinen

Maximalwert erreicht, wenn die Moleküle als starre elastische Kugeln betrachtet werden, und verschwindet, wenn ein Kraftgesetz mit der fünften Potenz der Abstoßung gültig ist.

Chapman und Hainsworth¹⁾ haben für einige Spezialfälle den Wert für k_t berechnet, wobei sie die Moleküle als starre elastische Kugeln betrachten und für die Durchmesser σ der Moleküle die aus Viskositätsmessungen bekannten Werte einsetzen, welche in die Konstanten a_1 bis a_5 eingehen, und erhalten:

$$k_t = \frac{5}{2} \cdot \frac{a_1 \lambda_1 + a_2 \lambda_2}{a_3 + a_4 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} + a_5 \frac{\lambda_2}{\lambda_1}}.$$

Bildet man verschiedene Verhältnisse λ_1/λ_2 , so ergeben sich für k_t Maximalwerte, wenn λ_1 annähernd gleich ist λ_2 .

Die komplizierte Chapmansche Theorie gestattet in gewissen Fällen Annäherungen; z. B. für den Fall, daß $m_1 : m_2 = \infty$ und $\sigma_1 = \sigma_2$ oder $\sigma_1 : \sigma_2 = \infty$. In einer besonderen Arbeit hat Chapman²⁾ eine Berechnung für den Fall durchgeführt, wenn $m_1 = m_2$, wo also die thermische Entmischung nur abhängig ist vom Verhältnis der Durchmesser und von den verschiedenen Molekularkräften. Damit verwandt ist der Fall von th. D. in einem Isotopengemisch³⁾. Schließlich hat Chapman⁴⁾ auch noch ausführlich die thermische Diffusion in einem Gemisch betrachtet, wo eine Komponente in sehr kleiner Konzentration vorkommt; die theoretische Behandlung gestattet in diesem Falle wesentliche Vereinfachungen, jedoch ist die experimentelle Untersuchung schwierig, da die zu erwartende Entmischung sehr klein sein dürfte.

Praktisch realisierbar wäre z. B., wie Chapman vorschlägt, die Beobachtung der th. D. in einem Gasgemisch, dessen Komponenten Radiumemanation und Wasserstoff oder Helium wären, da hier die Voraussetzungen des betrachteten Spezialfalls möglichst erfüllt sind.

2. Bisher vorliegende Experimente über thermische Diffusion.

a) *Chemische Analyse des Gasgemisches.* Die ersten Experimente zur Bestätigung der Theorie wurden in einfacher Weise von F. W. Dootson (l. c.) ausgeführt. Zwei Glaskugeln von etwa 100 cm³ Inhalt standen durch einen Hahn mit breiter Bohrung miteinander in Verbindung. Die eine Kugel wurde in einem Sandbad auf 230° C erhitzt, während die zweite mit Hilfe

¹⁾ S. Chapman u. W. Hainsworth, *Phil. Mag.* **48**, 602, 1924. —

²⁾ S. Chapman, ebenda **34**, 146, 1917. — ³⁾ S. Chapman, ebenda **38**, 182,

1919. — ⁴⁾ S. Chapman, ebenda **7**, 1, 1929.

von fließendem Wasser auf der Temperatur von $+10^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten wurde. Beide Kugeln wurden zuerst mit einem Gemisch von $\text{H}_2\text{—CO}_2$ bei Atmosphärendruck gefüllt und dieses vier Stunden lang bei geöffnetem Zwischenhahn dem thermischen Diffusionsvorgange überlassen. Nachdem der Hahn geschlossen wurde, konnte der CO_2 -Gehalt in jedem Gefäß einzeln durch chemische Analyse festgestellt werden. Es zeigte sich ein Überschuß von CO_2 auf der kalten Seite. In gleicher Übereinstimmung mit der Voraussage stand auch die Untersuchung eines Gasgemisches von $\text{H}_2\text{—SO}_2$, welche bei 18stündiger Dauer eine Anreicherung von Schwefeldioxyd auf der kalten Seite deutlich zeigte. Untersuchungen nach der gleichen Methode haben später auch noch Elliot und Masson¹⁾ und Lugg²⁾ auch an $\text{H}_2\text{—CO}_2$ -Gemischen vorgenommen, wobei sie mit einer elektrischen Ofenheizung Temperaturen bis 500°C erreichten.

b) *Katharometermethode (Wärmeleitungsmethode)*. Untersuchungen von größerem Umfange, welche Anspruch auf größere Genauigkeit erheben, sind von T. L. Ibbs³⁾ allein und gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern ausgeführt worden. Zum Unterschied von den im ersten Abschnitt erwähnten Arbeiten verwendete Ibbs zur Bestimmung der Konzentration des Gasgemisches die bekannte Wärmeleitfähigkeitsmethode, eine Umkehrung der ursprünglich von A. Schleiermacher⁴⁾ angegebenen Meßmethode zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens, wie sie auch in jüngster Zeit Bonhoeffer und Harteck⁵⁾ bei Entdeckung des Parawasserstoffs angewendet wurde. Ibbs bezieht sich auf das „Katharometer“ von G. A. Shakespear⁶⁾, welches von diesem für genaue Gasanalysen konstruiert wurde. Das Instrument muß mit Hilfe von Gasgemischen bekannter Konzentration empirisch geeicht werden; seine Genauigkeit wird mit 0,5% der Konzentration angegeben. Die zu den Katharometermethoden gehörigen Eichkurven zeigen freilich, daß die Empfindlichkeit der Methode besonders groß ist, wenn die schwerere Komponente im Überschuß vorhanden ist; d. h. die Empfindlichkeit ist in verschiedenen Konzentrationsgebieten eine verschiedene. In gewissen Gebieten wird die Messung sogar vollständig unmöglich gemacht. Das Katharometer wurde von den Autoren immer in der Form eines Differentialkatharometers benutzt. Zwei Wärmeleitfähigkeitsgefäße von kleinen Volumen (etwa 1 cm^3) sind in einem gemeinsamen

¹⁾ G. A. Elliot u. I. Masson, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 383, 1925. — ²⁾ J. W. H. Lugg, Phil. Mag. **8**, 1019, 1929. — ³⁾ T. L. Ibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 385, 1921; weiter zitiert als (I). — ⁴⁾ A. Schleiermacher, Wied. Ann. **34**, 623, 1888. — ⁵⁾ K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 113, 1929. — ⁶⁾ G. A. Shakespear, Proc. Roy. Soc. London (A) **97**, 273, 1920.

Metallblock untergebracht. In sie führen isoliert zwei Platinspiralen, welche durch einen schwachen Strom geheizt werden und die zugleich als Widerstandsthermometer dienen. Die beiden Spiralen liegen in zwei Zweigen einer Wheatstoneschen Brücke, an deren Brückengalvanometer der Ausschlag als Maß für die Zusammensetzung des Gasgemisches abgelesen werden kann. Beide Zellen werden mit Hilfe von fließendem Wasser auf einer gemeinsamen konstanten Temperatur gehalten. Die eine Katharometerzelle, die Vergleichszelle, ist mit Luft gefüllt und fest verschlossen, während die andere durch einen Diffusionsspalt mit einem größeren Glasgefäß in Verbindung steht. Dieses Gefäß hat etwa das zehnfache Volumen der Katharometerzelle und kann entweder in einem elektrischen Ofen geheizt oder durch Kühlflüssigkeiten auf tiefe Temperaturen gebracht werden. Der Apparat war immer so justiert, daß sich die kalte Seite unten befand. Wegen des geringen Volumens der Meßzelle stellt sich in ihr die Gleichgewichtskonzentration sehr rasch ein; die Versuchsdauer wird mit drei Minuten angegeben.

Ibbs¹⁾ und Ibbs und Underwood²⁾ haben Untersuchungen einiger Gasgemische ausgeführt, bei welchen das Katharometergefäß die kalte Seite darstellt und die warme Seite entweder elektrisch geheizt oder auf die Temperatur von 100° C mit Hilfe von Wasserdampf gebracht wurde. Ibbs Grew und Hirst³⁾ und Ibbs und Grew⁴⁾ haben die Untersuchungen auf tiefe Temperaturen bis zu — 190° C ausgedehnt, wobei das Katharometer jetzt die warme Seite bildete.

c) *Strömungsmethode.* Schließlich seien noch Methoden erwähnt, welche ebenfalls von Ibbs⁵⁾ und Ibbs und Wakeman⁶⁾ angewendet wurden, welchen auch die Benutzung des Katharometers zur Gasanalyse gemeinsam ist, aber zum Unterschied zu den in b) besprochenen Methoden nicht mit einem abgeschlossenen Gasvolumen arbeiten, sondern mit einem strömenden Gasgemisch.

In der zweiten erwähnten Arbeit, welche zugleich die neueste Publikation von Ibbs (VI) darstellt, fließt ein Gasstrom von dauernd gleicher Zusammensetzung durch eine Röhre, welche durch eine Wasserkühlung auf etwa 10° C gehalten wird. Eine kleine nach oben gerichtete Abzweigung des Rohres wird elektrisch geheizt. In diesem Raum stellt sich eine der Temperatur entsprechende Konzentration des Gasgemisches ein, welche sich

¹⁾ T. L. Ibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 470, 1925 (II). —
— ²⁾ T. L. Ibbs u. L. Underwood, Proc. Phys. Soc. **39**, 227, 1927 (III).
³⁾ T. L. Ibbs, K. E. Grew u. A. Hirst, ebenda **41**, 456, 1929 (IV). — ⁴⁾ T. L. Ibbs u. K. E. Grew, ebenda **43**, 142, 1931 (V). — ⁵⁾ T. L. Ibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 385, 1921 (I). — ⁶⁾ T. L. Ibbs u. A. C. R. Wakeman, ebenda **134**, 613, 1932 (VI).

von derjenigen des strömenden Gasgemisches unterscheidet. Um die Konzentration auf der warmen Seite festzustellen, wurde eine Gasprobe durch eine feine Kapillare dem Katharometer zugeführt. Diese Form des Apparates erfordert zwar eine längere Versuchsdauer, soll aber genaue Resultate liefern.

d) *Ergebnisse der Untersuchungen.* Schon die erste Arbeit von Ibbs hatte das vorläufige Resultat von Dootson in einem weiten Bereich bestätigt, da die warme Seite bis zu Temperaturen von 600° C erhitzt wurde. Es wurden zahlreiche Konzentrationsverhältnisse eines CO_2 — H_2 -Gemisches untersucht und dabei ein Zusammenhang zwischen der prozentischen Entmischung und dem Prozentgehalt des Gemisches gefunden, aus welchem ersichtlich ist, daß die bewirkte Trennung am größten ist, wenn ursprünglich beide Gase in nahezu gleichen Volumprozenten vorhanden waren. In der zweiten Arbeit hat Ibbs die Untersuchungen auch auf andere Gaspaare ausgedehnt, und zwar auf Gemische von H_2 — CO_2 , H_2 — N_2 , N_2 — CO_2 , H_2 —A und He—A und das gleiche Verhalten gefunden.

Als prozentuelle Trennung wird die Summe der prozentuellen Änderungen auf der kalten und warmen Seite angegeben. Da in den vorher besprochenen Arbeiten das wirksame Volumen der Katharometerzelle viel kleiner ist als das Volumen des zweiten Gefäßes, ist auch die durch die th. D. bewirkte Konzentrationsänderung entsprechend größer. Die Gesamttrennung setzt sich also zusammen aus der Summe der Trennungen auf der kalten und warmen Seite ($\Delta \lambda = \Delta \lambda + \bar{\Delta \lambda}$). Da aber in der Praxis aus Zweckmäßigkeitsgründen nur auf einer Seite (der auf annähernd Zimmertemperatur befindlichen) — die entweder die kalte oder die warme sein kann — die Konzentration nach erfolgter th. D. gemessen wird, so muß die Trennung auf der anderen Seite mittels des Verhältnisses der Volumina berechnet werden. Dabei entsteht ein unvermeidlicher Fehler, weil ein nicht unbeträchtliches Zwischenvolumen zwischen der warmen und kalten Seite sich bei der Berechnung schwer berücksichtigen läßt.

Wie die Theorie verlangt, soll die prozentuelle Trennung dem $\log T_2/T_1$ proportional sein:

$$\Delta \lambda = \frac{\log T_2/T_1}{k_t}$$

Auch diese Bedingung wurde von Ibbs bei allen untersuchten Gasgemischen sehr gut erfüllt gefunden. Jedoch fanden Ibbs und Wakeman später in (VI) bei genauerer Untersuchung von Gemischen, die CO_2 enthalten, eine sprunghafte Änderung der Neigung der Geraden im $\Delta \lambda$ — $\log T_2/T_1$ -Diagramm, die bei der Temperatur von etwa 145° C ein-

tritt und welche sie mit einer Änderung der Viskosität von Kohlensäure in Zusammenhang bringen, die von ihnen ebenfalls bei dieser Temperatur untersucht worden ist [Teil II von (VI)].

Die Ausdehnung der Untersuchungen auf tiefe Temperaturen liefert erst dann prinzipiell neue Resultate, wenn man zu Temperaturen unter -80°C übergeht. Bei $\text{H}_2\text{—CO}_2$ z. B. fanden die Autoren bei Abkühlung bis nahezu an den Verflüssigungspunkt der Kohlensäure wiederum den linearen Zusammenhang zwischen $\log T_2/T_1$ und prozentueller Trennung. Genau so verhielten sich auch Gemische von $\text{H}_2\text{—N}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{—C}_2\text{H}_4$. Beim Übergang zu Temperaturen unter -80°C , welche mit Hilfe eines mit flüssiger Luft gekühlten Pentanbades erreicht wurden, zeigte sich ein etwas abweichendes Verhalten, indem der lineare Zusammenhang zwischen $\Delta\lambda$ und $\log T_2/T_1$ nicht mehr erfüllt ist; die Neigung wird mit abnehmender Temperatur kleiner. Gemische von Wasserstoff und Argon und Wasserstoff und Sauerstoff zeigten dasselbe Verhalten bei tiefen Temperaturen. Um festzustellen, ob für dieses Verhalten der Wasserstoff verantwortlich zu machen ist, wurden auch Gemische von Stickstoff—Argon untersucht, bei welchen aber eine besonders starke Krümmung der Kurve beobachtet wurde.

In der gleichen Arbeit wurde auch die Frage untersucht, ob die th. D. eine Abhängigkeit vom Gesamtdruck zeigt. Diese experimentelle Prüfung war um so notwendiger, als sowohl mit der Erwärmung als auch mit der Abkühlung eine Veränderung des Gasdruckes in der gesamten Apparatur verbunden war, die nicht beobachtet werden konnte, da ja die Wärmeleitung in Gasen vom Druck in den vorkommenden Druckintervallen unabhängig ist, worin im allgemeinen ein Vorteil dieser Leitfähigkeitsmethode besteht. Die Druckvariation wurde vorgenommen bei Gemischen von Wasserstoff—Kohlenmonoxyd und Wasserstoff—Stickstoff, wobei keinerlei Abweichungen von dem Verhalten des Effektes bei Atmosphärendruck nachgewiesen werden konnten.

In Arbeit (V) gelangten Mischungen von Edelgasen zur Untersuchung, und zwar He—Ne , He—Ar , Ne—Ar , aber auch $\text{H}_2\text{—Ne}$ und He—N_2 bis zu -190°C . Auch hier wurde eine Tendenz für einen Abfall von k_t bei niedrigen Temperaturen gefunden.

3. Eine interferometrische Methode zur Bestimmung der thermischen Entmischung.

a) Der Interferentialrefraktor. Der Zweck der vorliegenden Arbeit über thermische Diffusion in Gasgemischen war, den Effekt nach einer anders-

artigen Methode zu untersuchen, die gleichzeitig gewisse Nachteile der älteren, oben besprochenen Arbeiten vermeiden sollte. Es erschien vorteilhaft, den Effekt kontinuierlich zu beobachten, um über den zeitlichen Verlauf eine genauere Angabe machen zu können; ferner sollte der Vorgang der th. D. selbst sich immer bei demselben Druck abspielen, bei dem das ursprüngliche Gemisch hergestellt worden war; weiter sollte es mit der angewandten Methode prinzipiell möglich sein, Gasgemische von extremem Mischungsverhältnis zu untersuchen, da gerade für dieses Gebiet die Chapmansche Theorie die genauesten Aussagen zu machen gestattet. Auch sollte die Möglichkeit bestehen, an einer und derselben Apparatur mit demselben Gasgemisch bei hohen und bei tiefen Temperaturen zu arbeiten.

Da es sich darum handelte, durch th. D. verursachte sehr kleine Konzentrationsänderungen zu messen, war es naheliegend, eine interferometrische Methode zu benutzen, da diese eine große Meßgenauigkeit zu liefern imstande ist. Es schien am einfachsten, die th. D. in einer Apparatur gesondert vor sich gehen zu lassen und dann eine interferometrische Analyse der Gasgemische von der kalten und warmen Seite in langen Gaskammern vorzunehmen. Da aber der Diffusionsvorgang zuerst einmal kontinuierlich beobachtet werden sollte und um mit Sicherheit das Ende der Entmischung feststellen zu können, wurde die eine Kammer des Diffusionsapparates direkt in den Strahlengang des Interferometers gebracht.

Der Interferentialrefraktor nach Jamin stellt bekanntlich ein vorzügliches Hilfsmittel zur Messung von kleinen Unterschieden des Brechungsindex dar (Fig. 1). Auf einer Marmorplatte von $110 \times 47 \text{ cm}^2$, die auf einem schweren Eichentisch ruht, steht auf Stellschrauben eine optische Bank von 1 m Länge. Diese trägt auf Reitern: die zwei Plattenhalter mit den Glasplatten P_1 und P_2 ($3 \times 3 \times 7 \text{ cm}^3$), die sich in einer Entfernung von etwa 80 cm voneinander befinden, den Jaminschen Kompensator K , ein Blendensystem B und die Gaskammern G_1 und G_2 . Kollimatorrohr R und Fernrohr F sind direkt an der Marmorplatte befestigt; jedes ist auf seinem Stativ dreh- und neigbar.

Als Lichtquelle für weißes Licht dient eine 16 Watt-Autolampe L im Gehäuse, deren Licht mittels einer Linse auf den Spalt des Kollimatorrohrs geworfen wird. Die ganze Aufstellung befand sich in einem mit Watte und Asbest gut ausgekleideten Kasten von 35 cm Höhe, aus dem nur das Kollimatorrohr, das Fernrohr und die Diffusionskammer G_3 (s. weiter unten) herausragten. Die Diffusionsröhren G_1 und G_2 waren durch einen dicken Tuchvorhang von dem mit der Hand zu betätigenden Kompensator besonders geschützt.

Nur der eine Plattenhalter war mit einer Feinverstellung versehen, die es gestattete, die Platte P_2 in der Horizontalebene zu drehen und gegen die Vertikalebene zu neigen. Das Glasparallelepiped P_1 war hingegen mit dem dazugehörigen Kollimatorrohr in einer unveränderlichen Lage aufgestellt.

Der Kompensator K enthält auf einer gemeinsamen Achse zwei gleich dicke vollkommen parallele Platten von $1 \times 1,5 \times 4 \text{ cm}^2$, welche gegeneinander um einen kleinen Winkel verdrehbar waren und in dieser festzuhaltenden Winkelstellung um die gemeinsame Achse gleichzeitig gedreht werden konnten. Die Drehung des Kompensators geschah durch eine Mikrometerschraube. Die Ablesung der Verschiebung erfolgte nach Posejpal¹⁾ mit Hilfe eines auf der Achse befindlichen Spiegels Sp , in welchem mit einem Fernrohr das Bild einer in der Entfernung von etwa 1,30 m befindlichen beleuchteten Millimeterskala betrachtet wurde. Die Gaskammern bestanden aus zwei Glasrohren

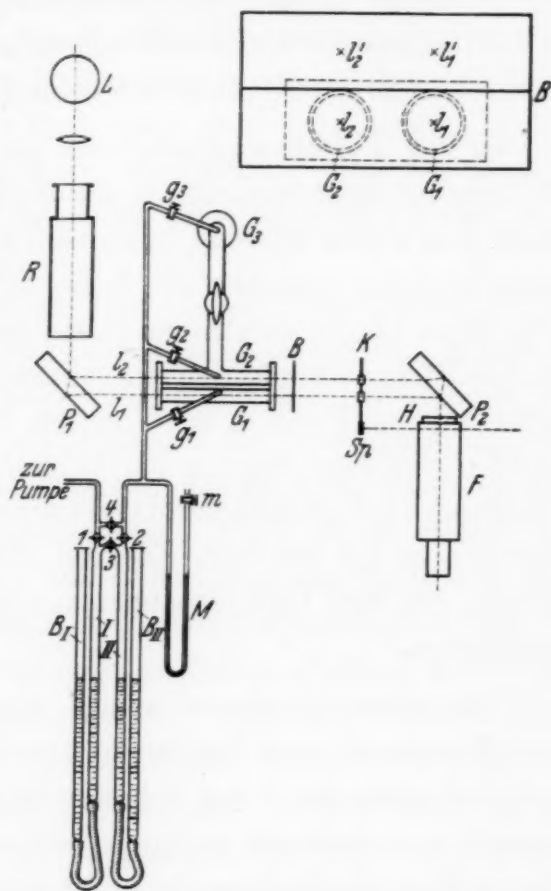


Fig. 1.

Durchmesser 0,8 cm, deren Achsen sich in einem Abstand von 2 cm befanden. Den Abschluß der Gaskammern bildete auf beiden Seiten eine für beide Kammern gemeinsame sehr gut planparallele Glasplatte, die luftdicht mit Pizein an den Glasrohren aufgeklebt war.

Da die Messungen sich unter Umständen über mehrere Stunden erstrecken konnten, mußte eine von Bewegungen im ganzen Interferometersystem selbst unabhängige Nullmarke geschaffen werden. Dazu wurde ein Teil der Strahlen so geführt, daß sie oberhalb der Kammern und des Kompensators vorübergingen. Diese beiden Strahlen l_1' und l_2' erzeugten ein besonderes Interferenzstreifensystem, welches durch Einschalten einer Hilfsplatte H vor den Spalt des Fernrohres seitlich eng neben das Meß-

¹⁾ V. Posejpal, Ann. d. Phys. **49**, 419, 1916.

streifensystem geworfen wurde (Fig. 1). Dieses Streifensystem diente als Nullmarke an Stelle eines Fadenkreuzes im Okular des Fernrohres. Durch die Doppelblende B konnte nach Belieben das eine oder andere Lichtstrahlenbündel (l_1, l_2 oder l'_1, l'_2) abgeblendet werden. Der Spalt vor dem Objektiv des Fernrohres diente zur Verbesserung des Interferenzstreifenbildes; ein in der Brennebene des Okulars angebrachter Spalt ließ nur die beiden Interferenzstreifensysteme sichtbar werden und schaltete falsches Licht aus.

b) *Der Diffusionsapparat und die Gasmischbürette.* Der eigentliche Diffusionsapparat bestand aus der Gaskammer G_2 , die seitlich durch einen Hahn von 5 mm Bohrung mit einem zweiten Glasgefäß G_3 in Verbindung stand, welches eine längliche Form hatte und bequem in ein Dewargefäß oder einen kleinen elektrischen Ofen paßte. Alle drei Gaskammern hatten direkte Hahnverbindungen zur weiteren Apparatur. Die Gaskammer G_2 hatte bis zum Hahn g_2 ein Volumen von $14,5 \text{ cm}^3$, das Heiz- bzw. Kühlgefäß G_3 bis zum Hahn g_3 ein Volumen von $41,8 \text{ cm}^3$; das in das Dewargefäß bzw. den elektrischen Ofen eintauchende Volumen des Glasgefäßes G_3 betrug aber nur $28,8 \text{ cm}^3$. Die drei Gaskammern waren jede einzeln durch Hähne mit dem Gasmischapparat und einer Leitung zur Vakuumpumpe verbunden.

Der Gasmischapparat war in Anlehnung an einen von Valentiner und Zimmer¹⁾ nach der in Fig. 1 wiedergegebenen Art konstruiert. Die beiden Gasbüretten I und II bestanden aus Glasröhren von mittlerem Querschnitt $q_I = 2,68 \text{ cm}^2$ und $q_{II} = 2,85 \text{ cm}^2$; die Länge der Röhren betrug bis zu einer eingeritzten Marke 50 cm. Beide Röhren waren durch starke Vakuumschläuche mit zwei 1 m langen Barometerröhren B_I und B_{II} verbunden. Die Gasbüretten und Barometerröhren waren mit sehr reinem Quecksilber gefüllt. Durch Heben und Senken der Barometerröhren konnte in den Büretten jedes beliebige Gasvolumen bei beliebigen Drucken hergestellt werden. Den Einlaß für die Gase bildeten die Hähne 1 und 2, durch den Hahn 3 standen die Gasbüretten miteinander in Verbindung.

Nach Herstellung der Einzelvolumina wurden die Hähne 1 und 2 geschlossen und Hahn 3 geöffnet und sodann durch Heben des Barometerrohres B_I das ganze Volumen aus I nach II hinübergedrückt. Nachdem der Verbindungshahn geschlossen wurde, konnte durch Heben und Senken des Barometerrohres II eine rasche Durchmischung der beiden Gase erzielt werden.

¹⁾ S. Valentiner u. O. Zimmer, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1301, 1913.

c) *Die Herstellung der Gase und Gasgemische.* Die zur Messung gelangenden Gase Wasserstoff und Kohlensäure wurden in Kippschen Apparaten aus Zink und Schwefelsäure bzw. Marmor und Salzsäure entwickelt. Jedes der Gase durchströmte langsam eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und eine mit wasserfreiem CaCl_2 beschickte Röhre, in welcher es von Wasserdampf befreit wurde. Vor Einfüllen der Gase in die Büretten wurde dreimal gegen die evakuierten Zuleitungen gespült. Über den Reinheitsgrad der Gase beschaffte man sich nach einer in Abschnitt e) beschriebenen interferometrischen Messung Gewißheit. Der verwendete Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und da er etwa 99%ig war, ohne Reinigung in die Bürette eingelassen.

Die gesamte Apparatur konnte mit einer Cenko-Hyvac-Pumpe (rotierende Ölpumpe) auf $\frac{1}{100}$ mm Quecksilber evakuiert werden. Nachdem die Gaskammern vollkommen evakuiert worden waren, wurde bei geschlossenem Hahn 4 nach Öffnen des Hahnes 2 das Gasgemisch aus der Bürette II in die drei Gaskammern eingelassen. Die bei dieser Vergrößerung des Volumens auftretende Druckverminderung wurde durch Heben des Barometerrohres *B II* ausgeglichen. Die Einstellung des Druckes in den Gaskammern geschah mit Hilfe eines 80 cm langen Manometers *M* (Fig. 1), von welchem ein Schenkel zu den Gaskammern führte, während der zweite durch einen Hahn *m* gegen die atmosphärische Luft abgeschlossen war. Vor Einlassen des Gasgemisches wurde an diesem Barometer der gerade herrschende Luftdruck (73—74 cm Hg) bis auf zehntel Millimeter genau an einem Maßstab abgelesen. Sobald das Gasgemisch eingelassen war, wurde das Barometerrohr *B II* mit Hilfe einer Feinstellschraube in eine solche Lage gebracht, daß die Schenkel im Manometer *M* gleich hoch standen. Dieser gleich hohe Stand der Quecksilberniveaus war durch eine feine Strichmarke festgelegt, die mit einer Lupe genau beobachtet werden konnte. Nun wurde der Hahn *m* geschlossen. Auf diese Weise hatte man sich von Veränderungen des Luftdruckes selbst während einer längeren Meßdauer unabhängig gemacht. Da man aber einen Teil der Gasmenge in G_3 erwärmte bzw. abkühlte, womit ebenfalls Druckvariationen verbunden waren, konnte man auf die gleiche Weise Kompensation auf den Anfangsdruck vornehmen bzw. den Anfangsdruck konstant erhalten.

d) *Die Kühl- und Heizvorrichtung.* Die beiden Gaskammern G_1 und G_2 befanden sich innerhalb des bereits erwähnten Schutzkastens, während G_3 sich außerhalb befand und von einem Dewar-Gefäß oder von einem elektrischen Ofen umhüllt werden konnte. Als Kühlmittel dienten Kohlensäureschnee in Toluol (Temperatur -80°C) und flüssige Luft (-185°C). Der

elektrische Ofen bestand aus einem mit einem Cekasheizdraht umwickelten Porzellanrohr, das durch mehrfache Asbestlagen thermisch geschützt war. Die Heizung erfolgte durch Wechselstrom bis zu 1 Amp. Stromstärke, die mit einem Vorschaltwiderstand reguliert und an einem Amperemeter abgelesen wurde. Die Messung der Temperatur geschah im Innern des Ofens mit einem verkürzten Quecksilberthermometer (Meßbereich 100 bis 200° C), das in halbe Grade geteilt war. Es wurden Messungen bei 120 und 170° ausgeführt; es gelang, die Temperatur während einer längeren Zeit durch Variieren des Vorschaltwiderstandes bis auf einen halben Grad konstant zu halten. Das Diffusionsgefäß befand sich auf Zimmertemperatur, die an einem in Zehntel Grade geteilten Quecksilber-Thermometer im Innern des Kastens abgelesen wurde.

e) *Meßmethodik.* Bei der Jaminschen Interferometeranordnung erhält man bei Beleuchtung mit monochromatischem Licht ein System von hellen und dunklen Streifen. Wird in dem Weg des einen Strahles eine Änderung des Brechungsindex vorgenommen, so beobachtet man eine Wanderung der Streifen. Der Wanderung um eine Streifenbreite in homogenem Licht entspricht eine Änderung im optischen Wege um eine Wellenlänge λ . Ist l die Rohrlänge, z die Anzahl der vorbeigewanderten Streifen, n_1 der Brechungsindex vor, n_2 derjenige nach der beobachteten Wanderung, so ist

$$\Delta n = n_2 - n_1 = \frac{z \cdot \lambda}{l}. \quad (1)$$

Man kann also durch Abzählen der vorbeigewanderten Streifen die durch irgendeine Veränderung des optischen Weges entstandene Veränderung des Brechungsexponenten bestimmen. Da nun bei länger dauernder Beobachtung ein stetiges Wandern der Streifen schlecht beobachtbar ist, weil es leicht zu einer Vertauschung der in monochromatischem Licht gleich aussehenden Streifen kommen kann, so benutzt man weißes Licht und stellt auf einen der farbigen oder auf den achromatischen Streifen des Interferenzstreifensystems ein. Diese Einstellung erfolgte aber nicht auf ein Fadenkreuz, sondern auf den entsprechenden Streifen des als Nullmarke dienenden zweiten Interferenzstreifensystems.

Bei der Ablesung der Kompensatordrehungen mit Spiegel und Skale wurde mit Na—D-Licht eine Eichung der Skale in Wellenlängen vorgenommen. Zur Berechnung von z ist die gesamte Verschiebung s auf der Skale mit einer Eichkonstanten k zu multiplizieren, $z = s \cdot k$; die Rohrlänge betrug $l = 20,90$ cm. Damit sind alle auf der rechten Seite der Gleichung (1) stehenden Größen bekannt und die Änderung des Brechungs-

index $\Delta n = n_2 - n_1$ gegeben. Wie man aus der Formel (1) ersieht, ist die Empfindlichkeit steigerungsfähig, indem man die Rohrlänge vergrößert, was praktisch ohne weiteres bis zum Mehrfachen der benutzten Länge möglich erscheint. Da aber die Kammer kein zu großes Volumen haben sollte, um die Diffusionsdauer nicht allzu lang werden zu lassen, wurde diese relativ kurze Kammer von 20,9 cm benutzt.

Bei der vorliegenden Untersuchung handelt es sich nun darum, aus der beobachteten Veränderung des Brechungsindex eine genaue Berechnung der Konzentrationsänderung in einem Gasgemisch vornehmen zu können. Zu diesem Zwecke bedient man sich der Biot-Aragoschen Formel, nach welcher die brechende Kraft $n - 1 = \beta$ eines Gasgemisches gleich der Summe der partiellen brechenden Kräfte ist:

$$\beta_3 = \beta_1 \frac{p_1}{100} + \beta_2 \frac{p_2}{100}, \quad (2)$$

wobei

$$p_1 + p_2 = 100,$$

und β_1 und β_2 die brechenden Kräfte der reinen Gase sind. Die Gültigkeit dieser Formel bei der Anwendung auf Gasgemische ist wegen der kleinen Werte von β genügend gerechtfertigt.

Wie man aus (2) ersieht, läßt sich bei Kenntnis der prozentuellen Zusammensetzung (p_1 und p_2) des Gasgemisches und der Brechungsexponenten der Komponenten β_3 und damit auch der Brechungsindex des Gasgemisches berechnen. Selbstverständlich wurden alle vorkommenden Brechungsindizes von Normalbedingungen auf die entsprechenden Drucke und Temperaturen der Gase bzw. Gasgemische reduziert.

Bei den verwendeten Gasen Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff, über deren Gewinnung schon oben berichtet wurde, haben wir uns durch folgende Versuche über den Reinheitsgrad Aufklärung verschafft. Es wurden die Interferometerkammern G_1 und G_2 mit einem der Gase gefüllt, dann das Vergleichsrohr geschlossen und eine kleine Druckänderung mit Hilfe des Barometerrohres bewirkt. Die entsprechende Streifenverschiebung wurde mit dem Kompensator gemessen und mit Hilfe von Formel (1) die Änderung des Brechungsindex berechnet. Unter Annahme der bekannten Tabellenwerte für die Brechungsindizes konnte andererseits die zu erwartende Änderung des Brechungsindex bei Druckvariation (diese wurde mit dem Kathetometer gemessen) berechnet werden, und ein Vergleich dieses Wertes mit dem experimentell bestimmten konnte über den Reinheitsgrad

der hergestellten Gase Auskunft geben. Die Abweichungen von den Tabellenwerten waren nur geringfügig, so daß mit den nachstehenden Zahlen gerechnet wurde: $\beta_{\text{H}_2} = 140$ H. E., $\beta_{\text{CO}_2} = 450$ H. E., $\beta_{\text{N}_2} = 298$ H. E.¹⁾

Bei den Versuchen über thermische Diffusion wurde in ähnlicher Weise wie bei der eben besprochenen Prüfung des Reinheitsgrades der Gase vorgegangen, indem zuerst die Gaskammern mit einem Gasgemisch bekannter Zusammensetzung gefüllt wurden; darauf wurde die Vergleichskammer G_1 geschlossen. Nunmehr ließ man den Vorgang der th. D. vor sich gehen (s. weiter unten), wobei sich der Brechungsindex in der Kammer G_2 veränderte. Diese Änderung des Brechungsindex Δn konnte mit Hilfe des Jaminschen Kompensators kompensiert und nach Formel (1a) berechnet werden. Damit war der Brechungsindex n' des Gemisches nach der th. D. bekannt ($n' = n \pm \Delta n$) und damit auch die brechende Kraft β' .

Unter sinngemäßer Anwendung des Ausdruckes (2) erhält man:

$$\beta' = \beta_1 \frac{p_1'}{100} + \beta_2 \frac{p_2'}{100}, \quad (2a)$$

aus dem das neue Konzentrationsverhältnis berechnet werden kann:

$$\left. \begin{aligned} p_1' &= \frac{100(\beta' - \beta_2)}{\beta_1 - \beta_2} \\ p_2' &= \frac{100(\beta' - \beta_1)}{\beta_2 - \beta_1} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Die Differenzen $p_1 - p_1' = p_2' - p_2 = \Delta \lambda$ sind die prozentuellen Entmischungen im Beobachtungsrohr G_2 . Die gesamte Änderung setzt sich aber definitionsgemäß zusammen aus den Änderungen auf der warmen und auf der kalten Seite. Infolgedessen muß die Entmischung im Diffusionsgefäß G_3 aus dem Verhältnis der Volumina G_2 zu G_3 berechnet werden. Da sich ein Teil des Gefäßes G_3 aber auch auf annähernd Zimmertemperatur befand, wurde zur Berechnung des Verhältnisses dieses Zwischen volumen von 13 ccm von G_3 abgezogen und zu G_2 zugezählt. Das Verhältnis der Volumina war daher etwa $V_1/V_2 = 27,5/28,8 = 0,96 \sim 1$, daher die Entmischung in G_3 gleich der in G_2 experimentell bestimmten: $\Delta \lambda = \Delta \bar{\lambda}$ und die gesamte prozentische Entmischung

$$\Delta \lambda = \Delta \lambda + \Delta \bar{\lambda} = 2 \Delta \lambda.$$

f) *Gang der Messung.* Zuerst wurde in der oben beschriebenen Weise ein Gasgemisch in der Bürette II hergestellt und in die Kammern G_1, G_2 und G_3 eingelassen und auf den gerade herrschenden Atmosphärendruck

¹⁾ H. E. = Haber-Einheiten; $n = 1,000140 = 140$ H. E.

mit Hilfe des Manometers M gebracht. Das Gemisch befand sich zwecks genügender Durchmischung etwa 12 Stunden in der Bürette II; von der vollständigen Durchmischung konnte man sich aber noch überzeugen, da nach Schließung des Hahnes g_1 eine Wanderung des Streifensystems nicht mehr eintreten durfte. Nach Einstellen des achromatischen Streifens auf das Nullsystem wurden die Hähne g_2 und g_3 geschlossen; der Verbindungshahn zwischen G_2 und G_3 war immer geöffnet. Das Dewar-Gefäß mit dem Kühlmittel wurde untergeschoben oder der elektrische Ofen angeheizt. Sobald die gewünschte Meßtemperatur erreicht war, was beim Heizen nach etwa einer halben Stunde eintrat, wurde durch Öffnen von g_2 der Druckausgleich möglichst rasch mit Hilfe des Barometerrohres B II auf den Anfangsdruck vorgenommen. Dieser Druckausgleich war noch mehrmals notwendig und wurde etwa drei- bis viermal bei konstanter Temperatur in Abständen von je zehn Minuten bewirkt. Die gleichzeitig vor sich gehende thermische Diffusion machte sich in einer Wanderung des beweglichen Systems bemerkbar, deren

Größe nach Kompensation mit dem Jaminischen Kompensator an der Skale abgelesen wurde. Die Kompensationen wurden auch immer etwa von 10 zu 10 Min vorgenommen. Den charakteristischen Gang der Messung zeigt Fig. 2, welche erkennen läßt, daß die den Konzentrationsänderungen proportionalen

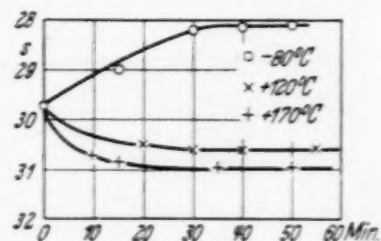


Fig. 2.

Skalenwerte s zu einer Sättigung gehen, welche bei tiefen Temperaturen relativ langsamer erreicht wird, nach einstündiger Beobachtungsdauer aber praktisch in allen Fällen als beendet betrachtet werden konnte.

Nach Beendigung einer Messung bei einer bestimmten Temperaturdifferenz wurde das Kühlmittel entfernt bzw. die Heizung unterbrochen, der Hahn g_2 geöffnet und die notwendige Druckkompensation bewirkt. Nach längerer Zeit war die durch die th. D. bewirkte Entmischung wieder durch gewöhnliche Diffusion rückgängig gemacht worden und das Streifensystem befand sich in der alten Lage. War dieser Zustand erreicht, so konnte mit demselben Gasgemisch ein zweiter Versuch bei einer anderen Temperaturdifferenz vorgenommen werden. Die zur Untersuchung gelangenden Gemische H_2-CO_2 und H_2-N_2 wurden durchwegs bei den Temperaturdifferenzen $+20-80^\circ$, $+20+120^\circ$, $+20+170^\circ C$ untersucht; einige H_2-N_2 -Gemische auch bei $+20-190^\circ C$. In einigen Fällen, besonders bei den H_2-N_2 -Gemischen, wurden die Messungen bei den Temperaturen 120 und $170^\circ C$ direkt nacheinander ausgeführt, ohne eine Abkühlung ab-

zuwarten. Eine eingehende Diskussion der Fehlerquellen lehrte, daß die Werte für die Entmischungen mit Fehlern von 1 bis 3% behaftet sind.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß unter den gleichen Umständen auch Untersuchungen an den reinen Gasen unternommen wurden, um festzustellen, ob die Abkühlung bzw. Erwärmung eines Teiles der Apparatur und eventuell mit ihr verbundene Veränderungen an den Gaskammern G_1 und G_2 eine Streifenwanderung verursachen, welche einen Effekt vortäuschen würden. Diese Blindversuche hatten ein negatives Ergebnis.

4. Ergebnisse der eigenen Messungen.

a) *Wasserstoff-Kohlensäuregemische.* Die Resultate sind in Fig. 3 zusammengestellt, welche den Zusammenhang zwischen dem Prozentgehalt und der prozentuellen thermischen Entmischung für die zur Anwendung gelangten drei Temperaturdifferenzen zeigen. Es ist aus ihnen ersichtlich, daß das Maximum der Entmischung dann eintritt, wenn beide Gase in etwa gleichen Mengen im Gemisch vorhanden sind. Auffallend ist die

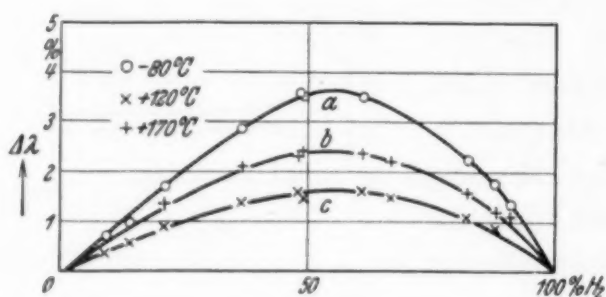


Fig. 3. H_2-CO_2 .

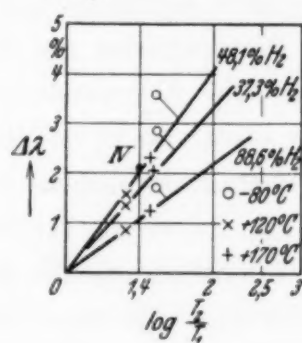


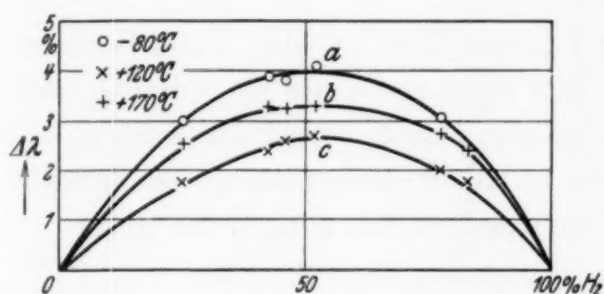
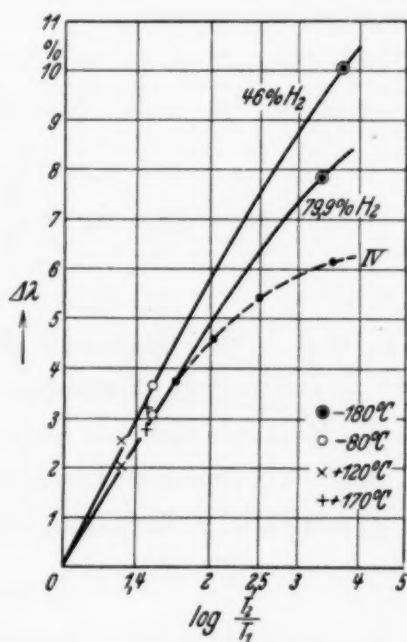
Fig. 4. H_2-CO_2 .

Unsymmetrie der Kurven; während nämlich der Anstieg bei zunehmenden Prozents Wasserstoff fast linear ist bis in die Nähe des Maximums, geht der Abfall erst langsam, dann aber im letzten Teil der Kurve sehr schnell vor sich. Dieses Resultat ist in qualitativer Beziehung in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus III. In Fig. 4 ist der Zusammenhang zwischen den Entmischungen $\Delta\lambda$ und dem $\log T_2/T_1$ für einige der untersuchten Gemische dargestellt.

Die Chapmansche Theorie verlangt, wie schon oben erwähnt, einen linearen Zusammenhang zwischen diesen Größen, solange k_t konstant ist. Die Betrachtung der Fig. 5 zeigt uns, daß sich nur diejenigen zwei Punkte mit einer durch den Ursprung gehenden Geraden verbinden lassen, welche bei hohen Temperaturen (120 und 170°) gewonnen wurden, während der bei -80° gewonnene Punkt immer etwas oberhalb der Geraden liegt.

Dieser Ausdruck für eine stärkere Entmischung bei tiefen Temperaturen für Wasserstoff-Kohlensäuregemische ist auch schon ersichtlich bei Vergleich der Kurven *a* und *b* in Fig. 3, wo in beiden Fällen T_2/T_1 annähernd gleich ist 1,5.

b) *Wasserstoff-Stickstoffgemische.* In Fig. 5 erfolgt die Darstellung des Zusammenhanges zwischen ursprünglicher Konzentration und thermischer Entmischung bei den gleichen Temperaturintervallen, und in Fig. 6 die Darstellung zweier Meßreihen im $\Delta\lambda - \log T_2/T_1$ -Diagramm. Diese zeigen, daß die drei Meßpunkte für -80° , $+120^\circ$ und $+170^\circ$ und der Nullpunkt sich relativ gut durch eine Gerade verbinden lassen, so daß also in einem Temperaturintervall von $+170$ bis -80° k_t als konstant betrachtet werden kann; die bei der Temperatur der flüssigen Luft (etwa -185°) beobachteten Meßpunkte liegen etwas unterhalb der Geraden, was mit den Ergebnissen aus (IV) übereinstimmt. Der Gesamtverlauf der Kurven in Fig. 5 erscheint symmetrischer als bei den Wasserstoff-Kohlensäuregemischen. Auf-


 Fig. 5. H_2-N_2 .

 Fig. 6. H_2-N_2 .

fallend ist, daß entgegengesetzt zu den Aussagen der Chapmanschen Theorie die Entmischungen der gleichen Wasserstoffkonzentrationen bei den Kohlensäuregemischen kleiner sind als bei den Stickstoffgemischen, obzwar das Massenverhältnis im ersten Fall $44:2 = 22$, im letzteren Fall $28:2 = 14$ beträgt. Ibbs hat in (II) und (III) diese Erscheinung gleichfalls beobachtet.

c) *Diskussion der Versuchsergebnisse.* Auch bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen erfahren die Resultate keine wesentlichen Änderungen. Bei den in Fig. 6 dargestellten Kurven läßt sich keinesfalls das abweichende Verhalten der H_2-CO_2 -Gemische bei -80° als Streuung innerhalb der Fehlergrenzen erklären; bei den Streuungen in Fig. 4 hingegen ist das der Fall.

Wie schon oben (1c) gesagt, liefert die Chapmansche Theorie einen Ausdruck für die Neigung der Kurven, welche den Zusammenhang zwischen den prozentischen Entmischungen und dem Logarithmus des Temperaturverhältnisses geben:

$$k_t = \frac{d \lambda_2}{d (\log T)},$$

wo λ_2 den Bruchteil des leichteren Gases in der Mischung bedeutet. Die numerischen Werte für k_t lassen sich also aus der Neigung der Kurven bzw. Geraden feststellen. Unter Benutzung der Chapmanschen Formel für $k_t = D_{12}/D_t$ erhält man unter Einsetzung der entsprechenden Werte für Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff die bereits erwähnten Ausdrücke, in welche für die Konstanten a_1 — a_5 die entsprechenden Zahlenwerte eingesetzt sind:

$$\text{H}_2 - \text{CO}_2: k_t = \frac{5}{2} \cdot \frac{0,216 \lambda_1 + 0,139 \lambda_2}{1,275 + 1,409 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} + 0,232 \frac{\lambda_2}{\lambda_1}} \quad (4a)$$

$$\text{H}_2 - \text{N}_2: k_t = \frac{5}{2} \cdot \frac{0,220 \lambda_1 + 0,195 \lambda_2}{1,784 + 1,430 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} + 0,438 \frac{\lambda_2}{\lambda_1}} \quad (4b)$$

wo λ_1 und λ_2 die Bruchteile des schweren bzw. leichten Gases bedeuten; diese theoretischen Werte für k_t sind abgeleitet unter der Voraussetzung, daß die Moleküle sich wie harte elastische Kugeln verhalten. Ein Vergleich mit dem experimentell bestimmten k_t läßt deshalb einen gewissen Schluß auf das wirkliche Verhalten der Moleküle zu, für welches die Größe

$$R_t = \frac{k_t \text{ experimentell}}{k_t \text{ theoretisch}}$$

ein Maß sein kann.

In den Tabellen 1a und 1b sind nun die k_T - und R_T -Werte zusammengestellt worden.

Tabelle 1a. $\text{H}_2 - \text{CO}_2$.

λ_1/λ_2	k_t experimentell	k_t theoretisch	R_t
9,2	0,016	0,037	0,43
6,15	0,023	0,051	0,45
3,8	0,035	0,082	0,43
1,68	0,052	0,124	0,40
1,08	0,055	0,144	0,39
1,06	0,055	0,146	0,38 (0,42 nach VI)
0,64	0,062	0,170	0,37
0,49	0,054	0,165	0,33
0,20	0,038	0,143	0,30
0,12	0,033	0,114	0,30

Tabelle 1b. H₂—N₂.

λ_1/λ_2	k_t experimentell	k_t theoretisch	R_t
2,93	0,077	0,089	0,87
1,34	0,084	0,130	0,65
1,18	0,088	0,140	0,63
0,91	0,090	0,144	0,62
0,28	0,073	0,134	0,55 (0,51 nach VI)
0,19	0,065	0,113	0,58

Wie nicht anders zu erwarten und auch schon von Ibbs beobachtet, werden die experimentellen Werte für k_t durchwegs kleiner gefunden als die theoretischen. Eine Betrachtung der R_t -Werte zeigt, daß eine Abhängigkeit dieser Größe von der Zusammensetzung des Gemisches vorhanden ist. Wahrscheinlich hängt dies zusammen mit der Änderung des Diffusionskoeffizienten D_{12} der gewöhnlichen Diffusion, welcher in k_t enthalten ist. Daß der Diffusionskoeffizient vom Mischungsverhältnis abhängt, ist

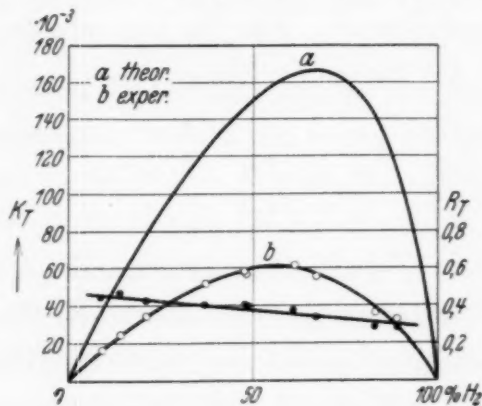


Fig. 7. H₂—CO₂.

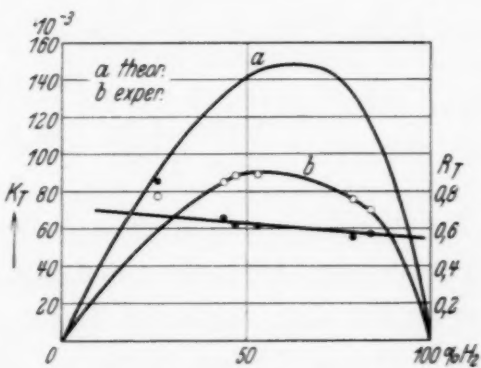


Fig. 8. H₂—N₂.

theoretisch zu erwarten und auch experimentell nachgewiesen worden¹⁾. Das vorliegende experimentelle Material ist freilich zu gering, um weitere Schlüsse ziehen zu dürfen. Nach Jackmann soll in Stickstoff-Wasserstoffgemischen der Diffusionskoeffizient mit steigender Wasserstoffkonzentration zunehmen, während nach Deutsch in Kohlensäure-Wasserstoffgemischen eine Abnahme erfolgen soll (zitiert nach den Tabellen von Landolt-Börnstein, II. Ergänzungsband, S. 202); aus den obigen Messungen ginge aber in beiden Fällen das gleiche Verhalten hervor.

In den Fig. 7 und 8 ist eine graphische Darstellung gegeben, aus welcher das Verhalten der Größen k_t -theor. und k_t -exp. und R_t in Abhängigkeit von der H₂-Konzentration ersichtlich ist. Man erkennt hieraus, daß die Chapmanschen Formeln (4a) und (4b) für k_t den beobachteten Verlauf

¹⁾ A. Lonius, Ann. d. Phys. **29**, 664, 1909.

richtig wiedergeben; die viel kleineren experimentell gefundenen Werte geben ein Bild von dem Abweichen wirklicher Moleküle von dem zugrundegelegten Modell starrer elastischer Kugeln. Ein Vergleich mit den Fig. 3 und 5, wo an Stelle von k_t die ihm proportionalen Entmischungen eingetragen sind, zeigt natürlich vollständige Übereinstimmung. Die Werte von R_t nehmen linear mit steigender Wasserstoffkonzentration ab.

In bezug auf das zwischen den Molekülen wirkende Kraftgesetz läßt sich nur soviel sagen, daß die Moleküle weicher sind als harte elastische Kugeln und der Exponent im Kraftgesetz jedenfalls größer ist als 5, da ja für diesen Fall der Effekt der th. D. verschwinden würde. Ibbs und Wakeman (VI) haben zwar für $\text{CO}_2\text{—H}_2$ -Gemische die Berechnung des Exponenten q im Kraftgesetz vorgenommen, indem sie eine Chapmansche Formel benutzen, welche aber nur für den Fall $\frac{m_1}{m_2} = \infty$ und $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \infty$ gelten soll (m_1, m_2 : Molekulargewichte des schweren bzw. leichten Gases; σ_1 und σ_2 die zugehörigen Moleküldurchmesser). Für die nur sehr angenähert gültigen Werte für q finden sie die folgenden Zahlen:

$\text{H}_2\text{—CO}_2$ (VI)			
Unter 145°	$R_t = 0,42$	$q = 7,8$	
Über 145°	0,57	$q = 11,0$	

Ein Vergleich mit unseren R_t -Werten (Tabelle 3a) zeigt, daß der Wert für q unterhalb 145° recht gut damit übereinstimmt; wenn unsere R_t -Werte etwas kleiner sind, so deutet dies darauf hin, daß der Exponent im Kraftgesetz etwa $q = 6,5$ sein dürfte; ein Wert, welcher aus Viskositätsmessungen von Ibbs und Wakeman (VI, Teil II) und von Trautz und Kurz¹⁾ ebenfalls berechnet wurde. Eine genauere Angabe erscheint für die hier vorliegenden Ergebnisse beim heutigen Stand der Theorie und des Experimentes verfrüht. Die vorliegende Untersuchung hat aber gezeigt, daß die Anwendung der interferometrischen Methode, welche sich zweifelsohne zu äußerster Genauigkeit ausgestalten läßt, einen gangbaren Weg liefern wird, um die Untersuchungen der th. D. auf solche Gasgemische auszudehnen, für welche die Theorie von Chapman genaue Aussagen zuläßt.

Doch hat auch unter den vorliegenden Verhältnissen ein Vergleich der Meßresultate untereinander und mit den älteren Messungen seinen Wert, da zumindest in qualitativer Hinsicht Aussagen über die Konstitution der Gase in Gemischen bei verschiedenen Temperaturen möglich sind. Der Unterschied, welchen Ibbs und Wakeman für k_t unter- und oberhalb

¹⁾ M. Trautz u. F. Kurz, Ann. d. Phys. **9**, 983, 1931.

der Temperatur 144°C finden, wird von ihnen als eine sprunghafte Änderung in der Struktur der CO_2 -Molekel gedeutet, welche selbstverständlich eine Änderung des molekularen Kraftfeldes zur Folge haben muß. Die spezielle Vorstellung ist die, daß das weichere Molekül eine symmetrische, gestreckte Struktur hat, in welcher die drei Atomkerne sich in einer Linie befinden, während bei höheren Temperaturen der Übergang zu einem gewinkelten Molekülmodell stattfindet. Die eigenen Messungen sind zu wenig umfangreich, um in der Frage der Umwandlung des CO_2 -Moleküls bei 144° eine Aussage für und wider zu gestatten. Zweifellos ist die Annahme der Stangenquadrupolform für das Molekül von Kohlensäure bei normalen und tiefen Temperaturen wohl begründet, wie zuerst Marck¹⁾ aus Röntgenstrahlenuntersuchungen der festen Kohlensäure, Eucken²⁾ aus der spezifischen Wärme und Stark und Blüh³⁾ aus der Adsorptionswärme der Kohlensäure geschlossen haben. Auch die zuerst aus der Messung der Dielektrizitätskonstanten geschlossene Dipolstruktur ist durch Messungen von Stuart⁴⁾ zugunsten des Quadrupolmodells aufgegeben worden.

Bei Verfolgung der th. D. bei tiefen Temperaturen wurde in der vorliegenden Untersuchung die Messung bei -80° durchgeführt, d. h. einer Temperatur, welche um wenig niedriger ist als der Siedepunkt der Kohlensäure ($-78,5^{\circ}\text{C}$). Auf die Messungen hatte diese Tatsache insofern keinen Einfluß, als erstens der Gesamtdruck sich immer einige Zentimeter unterhalb von 76 cm befand und zweitens der Partialdruck der Kohlensäure in den Gemischen mit Wasserstoff noch viel geringer war, so daß eine Verflüssigung der Kohlensäure unmöglich eintreten konnte. Diese hätte sich auch durch eine weitaus stärkere Druckabnahme kenntlich machen müssen, was nicht der Fall war. Für die stärkere thermische Entmischung muß daher nach einer anderen Ursache gesucht werden. Ibbs hat seine Untersuchungen (IV) an CO_2 -Gemischen bei tiefen Temperaturen nur bis zu -76°C ausgedehnt und findet bis dahin Linearität im $\Delta\lambda - \log T_2/T_1$ -Diagramm. Er betont besonders, daß in der Nähe des Verflüssigungspunktes keine Änderung in den Molekularkräften eintritt, wie man eigentlich erwarten müßte. Zieht man das in dieser Arbeit gefundene Resultat mit in Betracht, so muß man sagen, daß ziemlich sprunghaft in der Nähe des Verflüssigungspunktes eine Änderung im Verhalten der Kohlensäuremoleküle eintreten müßte, ähnlich wie dies von Ibbs und Wakeman bei $+144^{\circ}\text{C}$ gefunden worden ist. Als Ursache für diese Änderung kann man erstens annehmen, daß die größere

¹⁾ H. Marck, ZS. f. Elektrochem. **31**, 523, 1925. — ²⁾ A. Eucken, ZS. f. Phys. **37**, 714, 1926. — ³⁾ N. Stark u. O. Blüh, Phys. ZS. **28**, 502, 1927.

⁴⁾ H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928.

thermische Entmischung bzw. das größere k_t mit einer Vergrößerung des Exponenten q im Kraftgesetz, also mit einem Härterwerden des CO_2 -Moleküls zusammenhängt. Diese Erklärung erscheint aber deshalb unbefriedigend, weil hier wiederum die Annahme eines Überganges von der Quadrupolform in die Dipolform notwendig erscheinen würde und dies in Widerspruch stände mit der Beobachtung, daß auch in der festen Kohlensäure die Quadrupolform vorhanden ist. Eine zweite Erklärungsmöglichkeit liegt darin, daß man eine Zusammenballung der Kohlensäuremoleküle beim Verflüssigungspunkt annimmt. Auf der kalten Seite würde, wegen der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit der Kohlensäuremolekülschwärme in der Richtung nach der warmen Seite hin, eine Anreicherung von CO_2 erfolgen, welche einer größeren Entmischung entspricht; eigentlich darf man aber die so zustande gekommene Entmischung nicht mehr ausschließlich als Entmischung durch th. D. bezeichnen. Die zweite Erklärung entspricht jedenfalls besser den Vorstellungen, welche man sich von den Zuständen in Gasen in der Nähe des Verflüssigungspunktes macht, wo ja allgemein eine Polymerisation der Moleküle einzutreten pflegt.

Bei Stickstoff-Wasserstoffgemischen ist eine besondere Anomalie bei extrem tiefen Temperaturen, wie schon oben erwähnt, nicht in demselben Ausmaße gefunden worden, wie frühere Autoren (IV) beobachtet haben. Das Verhalten dieser Gemische erscheint bis etwa 5° oberhalb des Verflüssigungspunktes des Stickstoffs ($-195,8^\circ \text{C}$) als ziemlich normal. Die kleinere thermische Entmischung, welche in dieser Gegend von Ibbs (IV) beobachtet wurde, versucht er in der Weise zu deuten, daß er auf eine rein formale Erklärung durch ein „Weicherwerden“ der Moleküle verzichtet. Diese Annahme wäre beim zweiatomigen N_2 -Quadrupol auch viel weniger angebracht als beim dreiatomigen CO_2 -Molekül, wo stärkere Verschiebungsmöglichkeiten der Atome im Molekülverband bestehen und z. B. die Annahme von einer temporären Dipolgestalt, die durch gegenseitige Polarisierung (Debye) oder durch eine „Stoßaktivierung“¹⁾ hervorgerufen sein könnte, nicht von der Hand zu weisen ist. Die Erklärung von Ibbs geht vielmehr mit Recht dahin, das Molekülmodell in der Weise zu erweitern, daß er auch die Anziehungskräfte neben den Abstoßungskräften in Betracht zieht. Die Theorie der th. D. hat nur die Abstoßungskräfte berücksichtigt, und nach Chapman würde die Kompliziertheit der Theorie durch die Einführung von Anziehungskräften noch bedeutend wachsen. Die Abnahme der Werte von k_t bei tiefen Temperaturen soll aber qualitativ in der Weise

¹⁾ W. G. Palmer, Proc. Roy. Soc. London (A) 115, 227, 1927.

gedeutet werden, daß bei geringeren Temperaturen die Moleküle während eines Zusammenstoßes weniger tief in ihre gegenseitigen Kraftfelder eindringen; bekanntlich wirken aber in größerer Distanz die van der Waals'schen Attraktionskräfte stärker als die Abstoßungskräfte. Mit dieser Erklärung läßt sich selbstverständlich auch das quantitativ etwas verschiedene Ergebnis der eigenen Messungen genau so gut in Übereinstimmung bringen. Hierzu sei noch ergänzend bemerkt, daß nach den wellenmechanischen Vorstellungen zwar für zweiatomige Moleküle, wie Stickstoff und auch Wasserstoff, die mit der Quadrupolvorstellung erklärte Anziehung wegen der ganz anders gedachten Ladungsverteilung nur sehr angenähert gültig sein kann, weil die nach dem wellenmechanischen Modell berechneten Quadrupolmomente wesentlich kleiner sind als die sich aus der van der Waalsschen Attraktion ergebenden. Die von der Ladungsverteilung im Molekül herrührenden Wirkungen können nur einen kleinen Teil der van der Waalsschen Attraktion erklären; hier kämen aber noch die Wechselwirkungskräfte von London in Betracht.

Der Unterschied zwischen den zweiatomigen, ziemlich starren Stickstoffmolekülen (aus Viskositätsmessungen ergibt sich $q = 9,3$) und dem leichter polarisierbaren, „weicheeren“ Kohlensäuremolekül ($q = 5,2$) dürfte auch die Erklärung liefern für die bei der th. D. gefundene Erscheinung, daß die maximale thermische Entmischung bei $\text{CO}_2\text{—H}_2$ -Gemischen kleiner gefunden wird als bei den Stickstoffgemischen, obwohl das Massenverhältnis $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 22$ und $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 14$ der Theorie entsprechend das Gegenteil erwarten läßt. Die geringere Entmischung bei CO_2 -Gemischen ist aber wohl auch auf größere van der Waalssche Kräfte zurückführbar.

Bisher ist für das spezielle Verhalten der Gemische immer nur das schwerere Gas verantwortlich gemacht worden. Da aber die th. D. wesentlich abhängig ist von den Zusammenstößen der ungleichartigen Moleküle miteinander, so muß in unserem Falle auch der beiden Gemischen gemeinsamen leichteren Komponente, dem Wasserstoff, Aufmerksamkeit geschenkt werden. Das H_2 -Molekül ist relativ sehr hart ($q = 12$) und wird elektrostatisch aufgefaßt als Quadrupol, dessen Moment aber nach der wellenmechanischen Auffassung sehr klein ist.

Dennison hat aber gezeigt, daß das Wasserstoffgas nicht aus Molekülen einer Art zusammengesetzt ist, sondern vielmehr aus zwei Modifikationen besteht, dem Ortho- und Parawasserstoff, die normalerweise im Verhältnis 3 : 1 vorkommen. Ihr Unterschied besteht darin, daß bei der Ortho-Verbindung die Spinvektoren der H-Kerne parallel, im Para-Modell antiparallel zueinander stehen. Bonhoeffer und Harteck (l. c.) haben

gezeigt, daß durch Adsorption an Tierkohle bei tiefen Temperaturen eine Umwandlung der Modifikationen ineinander möglich ist. Der direkte Nachweis, daß eine Veränderung des Wasserstoffgases nach der Behandlung durch Adsorption eingetreten ist, wurde durch Messung der Wärmeleitfähigkeit des Gases vorgenommen. Es ergab sich, daß die Wärmeleitfähigkeit des $p\text{-H}_2$ größer ist als die des $o\text{-H}_2$.

Im Falle eines Gemisches mit Wasserstoff hat man nach dem Gesagten zwar streng genommen ein Gemisch von drei Molekulararten vor sich; solange eine Umwandlung der Modifikationen aber nicht eintritt, würde sich an dem Vorgang der th. D. nicht viel ändern. Nach den bisherigen Erfahrungen ist bei reinem Wasserstoff ohne Gegenwart eines Adsorbens eine Umwandlung der o -Form in die p -Form des Moleküls bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet worden. Es erschiene aber nicht ausgeschlossen, daß in einem Gasgemisch bei tiefen Temperaturen durch die Zusammenstöße der o -Moleküle mit Molekülen eines gewissen anderen Gases eine Umwandlung in die p -Form stattfindet. Eine solche Umwandlung würde eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit hervorrufen und könnte so bei der Messung der th. D., welche sich der Leitfähigkeitsmethode bedient, unter Umständen zu Verfälschungen der Resultate führen.

Die Molekularkräfte, welche bei beiden Modifikationen auftreten, werden, wie schon der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit zeigt, verschieden sein. Es wäre daher zu erwarten, daß selbst im reinen Wasserstoffgas eine thermische Entmischung eintreten müßte, welche sich in einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes äußern würde; die Beobachtung dieser Verschiebung wäre freilich nur mit Hilfe der Wärmeleitungsmethode möglich. Ein Experiment dieser Art wäre eine ganz spezielle Anwendung der von Chapman entwickelten Theorie der th. D. für Gase von gleichem Molekulargewicht, welche sich nur durch ihre Kraftfelder unterscheiden. Die Ausführung eines solchen Experimentes wäre aber nur bei einer sehr weitgehenden Verfeinerung der Meßmethode möglich, da nur mit einer äußerst geringen Entmischung zu rechnen ist.

Zusammenfassung.

Die durch die thermische Diffusion in Gasgemischen verursachte Entmischung wird aus der Veränderung der Brechungsexponenten interferometrisch an Gemischen von Wasserstoff—Kohlensäure und Wasserstoff—Stickstoff bei Temperaturen zwischen -80° (-185°) und $+170^\circ\text{C}$ untersucht. Die erhaltenen Resultate werden zu der von Chapman entwickelten Theorie in Beziehung gebracht und mit den bisher vorliegenden

experimentellen Ergebnissen verglichen. Es ergibt sich eine Bestätigung der Chapmanschen theoretischen Überlegungen in allen wesentlichen Punkten und eine gute Übereinstimmung mit den älteren Arbeiten. Eine Diskussion der Resultate zeigt, daß die Moleküle sich mit Kräften abstoßen, welche einer Potenz q entsprechen, die kleiner ist als unendlich und größer als 5; gleichzeitig aber auch, daß bei der th. D. zwischen den Molekülen wirkende Anziehungskräfte eine Rolle spielen.

Die Untersuchung hat gelehrt, daß die hier angewendete interferometrische Methode sich gut für die Verfolgung des Vorgangs der th. D. eignet und daß bei weiterer Verfeinerung und Ausdehnung auf andere Gaspaare sich exaktere Aussagen über die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte werden machen lassen.

Die Behandlung des vorliegenden Themas geht auf eine Anregung von Herrn Prof. Dr. R. Fürth zurück, dem wir für die Förderung der Arbeit bestens zu danken haben.

Prag, am 18. Mai 1934.

Zur Umwandlung der Ammoniumsalze: Der Einfluß des NH_4 -Radikals auf das Anion.

Von **J. Fock** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1934.)

Messungen an Na_2SO_4 und K_2SO_4 ergeben keinen dem NH_4 analogen Umwandlungseffekt. Daraus ist zu schließen, daß der an einer SO_4 -Bande des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beobachtete Effekt einer Kopplung mit dem NH_4 -Radikal zuzuschreiben ist. Es wird eine bisher unbekannte SO_4 -Bande bei $10\ \mu$ gefunden.

Die Umwandlung der Ammoniumsalze in der Gegend von -30°C macht sich, wie G. Hettner und F. Simon¹⁾ fanden, auch an den Kernschwingungsbanden des NH_4 -Radikals bemerkbar und ist seitdem an diesen Banden mehrfach^{2) 3)} untersucht worden. Bei Messungen von R. Pohlman³⁾ am Ammoniumsulfat ergab sich nun die überraschende Tatsache, daß hier der Effekt nicht nur an den Banden der NH_4 -Gruppe, sondern auch an der $9\ \mu$ -Eigenschwingung des SO_4 -Radikals auftritt. Pohlman nimmt an, daß es sich entweder um eine Kopplung zwischen beiden Atomgruppen handelt oder, daß bei SO_4 oder vielleicht bei allen Gruppen vom Typus XY_4 ein ähnlicher Effekt vorhanden ist wie beim NH_4 . Die Beantwortung dieser Frage ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Es wurden Untersuchungen an K_2SO_4 und Na_2SO_4 im Gebiet zwischen 2 und $17\ \mu$ bei Zimmertemperatur und bei -80°C ausgeführt.

Die Apparatur war die gleiche wie bei Pohlman (l. c.). Dagegen war zur Herstellung der zu untersuchenden dünnen Schichten das Pohlman'sche Sublimationsgefäß nicht verwendbar. Mit diesem ließ sich durch elektrische Heizung der Glaswand nur eine Maximaltemperatur von etwa 320°C erreichen. Trotz eines äußerst geringen Druckes (etwa 10^{-5} mm Hg) und trotz einer mehrstündigen Sublimationsdauer bildete sich auf der mit Eis gekühlten Trägerplatte (CaF_2 und NaCl) nicht der geringste Niederschlag des Sulfats. Auch ein Erhitzen der Substanz über der Bunsenflamme bei Atmosphärendruck ergab keine Sublimation. Es wurde daher folgendes Sublimationsgefäß gebaut, um zu höheren Temperaturen zu gelangen.

¹⁾ G. Hettner u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 293, 1928. —

²⁾ L. Wilberg, ZS. f. Phys. **64**, 304, 1930. — ³⁾ R. Pohlman, ebenda **79**, 394, 1932.

Aus Fig. 1 ersieht man, daß das Glasrohr mit drei Öffnungen versehen war. Die eine Öffnung führte zur Pumpe. In die zweite seitliche Öffnung wurde eine starke Kupferstange *Kg* mit einem Kupferrahmen *R* eingeführt. Der Rahmen trug die Trägerplatte, auf der sich das zu untersuchende Salz niederschlug. Zur Hälfte wurde die Trägerplatte bei der Schichtherstellung mit einer Kupferscheibe *Ks* bedeckt, so daß nur die andere Hälfte der Trägerplatte mit der Schicht bedeckt wurde. Hierdurch ließ sich durch Kommutieren eine Messung mit Schicht und ohne Schicht ermöglichen. An die Kupferstange wurde eine mit Eis gekühlte Kupferplatte *Kp* angesetzt. Die dritte, untere Öffnung wurde durch einen Schliff

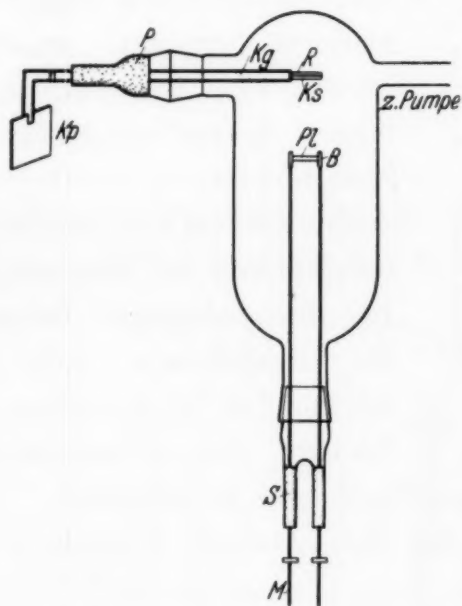


Fig. 1.
Sublimationsgefäß zur Herstellung
dünner Schichten.

- R* Kupferrahmen.
- Ks* Kupferscheibe.
- Kg* Kupferstange.
- Kp* Kupferplatte.
- B* Kupferbacken.
- M* stromzuführende Messingstäbe.
- P* Verschuß durch Picein.
- S* Verschuß durch Siegellack.
- Pl* Platinschiffchen.

verschlossen, der in zwei Glasröhren auslief. In diese wurden zwei stromzuführende dünne Messingstäbe gebracht, die am oberen Ende mit zwei Kupferbacken *B* versehen waren. Letztere dienten zur Befestigung eines kleinen Platinschiffchens mit den Dimensionen von $25 \times 5 \times 0,1 \text{ mm}^3$, das zur Aufnahme des Sulfats bestimmt war. Die Substanz schlug sich als eine homogene, sehr feinkörnige Schicht auf der Versuchsplatte nieder, wie sich im Mikroskop feststellen ließ. Das Absorptionsvermögen einer Schicht blieb mehrere Tage lang völlig unverändert. Um in nicht zu langen Zeiten brauchbare Schichten herzustellen, mußten die Salze zum Schmelzen und Sieden gebracht werden. Es wurden beim K_2SO_4 Stromstärken von 15 bis 17, beim Na_2SO_4 12 bis 14 Amp. benutzt. Die Sublimationszeiten betrugen je nach der Schichtdicke 15 bis 30 Minuten bei Na_2SO_4 und 3 bis 10 Minuten bei K_2SO_4 . Sublimiert wurde bei verschiedenen Drucken zwischen Atmosphärendruck und etwa 10^{-5} mm , was aber keine

Verschiedenheit der Schichten hervorrief. Der einzige Vorteil der bei äußerst geringem Druck erfolgten Sublimation bestand also nur in der

Herabsetzung der Sublimationsdauer. Das Natriumsulfat wurde vorher bei Atmosphärendruck über dem Bunsenbrenner erhitzt, damit das Kristallwasser verdampfte.

Bei der Messung wurden im Gebiet zwischen 2 und 10 μ Flußspatplatten als Träger der Schichten benutzt, zwischen 10 und 17 μ Steinsalzplatten. Ferner diente zur spektralen Zerlegung bis 16 μ ein 60°-Steinsalzprisma und von 15 μ an ein Sylvinprisma von ungefähr 55°. Im Steinsalzgebiet betrugen die Spaltbreiten 0,05 bis 0,5 mm, im Sylvingebiet bis 0,4 mm. Die entsprechenden

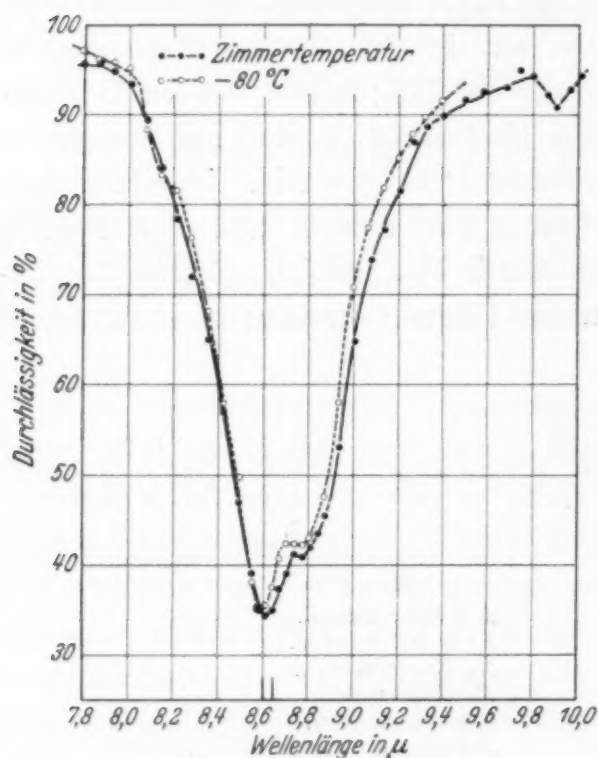


Fig. 2. Na₂SO₄.

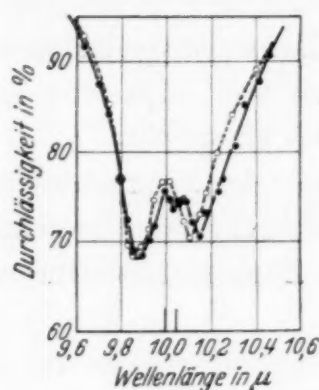
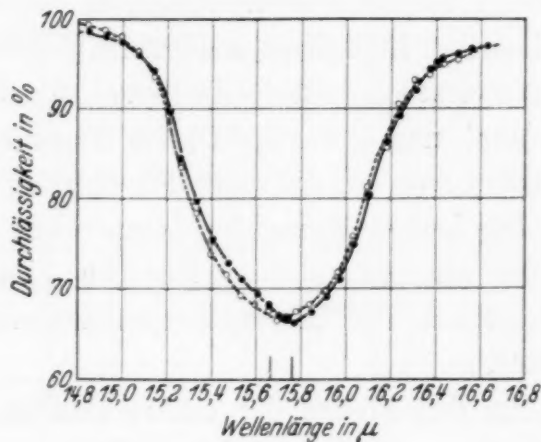
spektralen Spaltbreiten sind aus den Fig. 2 und 3 ersichtlich. Die Meßpunkte lagen so dicht, daß auf das Spaltintervall ungefähr 1 bis 2 $\frac{1}{2}$ Punkte fielen.

Die Messungen verliefen in der von Pohlman und Wilberg angegebenen Weise.

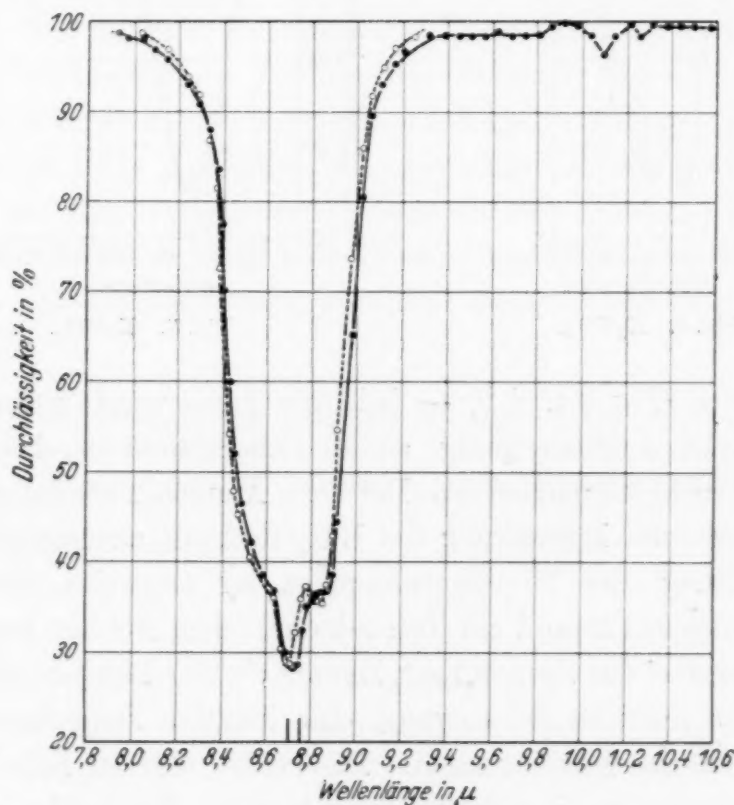
Ergebnisse. In den Fig. 2 bis 7 sind die Ergebnisse der Absorptionsmessungen in der Gegend der 9- und der 16 μ -Banden bei Zimmertemperatur und bei -80°C aufgetragen. Sie stimmen im wesentlichen mit den Reflexionsmessungen von Schaefer und Schubert¹⁾ überein. Die 9 μ -Banden (Fig. 2 und 5) zeigen aber eine feinere Struktur. Es ist das gesamte Spektralgebiet von 2 bis 17,4 μ gemessen worden, die nicht aufgetragenen Gebiete zeigen eine Durchlässigkeit von 95 bis 100%. Aus den Fig. 2 bis 7 ersieht man die große Ähnlichkeit der Absorptionsbanden beider Salze. Die minimale Einwirkung des Kations auf die Eigenschwingung läßt sich aus der geringen Verschiebung der drei Absorptionsmaxima des einen Salzes gegen die des anderen ersehen. Die Eigenschwingungen des Kalium-

¹⁾ Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

sulfats sind gegen die des Natriumsulfats um 0,1 bis 0,18 μ in Richtung wachsender Wellenlänge verschoben. Die 9 μ -Banden lassen sich als eine Doppelbande auflösen, deren langwellige Maxima schwächer sind als die

Fig. 3. Na_2SO_4 .Fig. 4. Na_2SO_4 .

kurzwelligigen. Bei beiden Salzen ist der Abstand der gleiche, und zwar 0,16 μ . Auffallend ist die bei beiden Salzen auftretende Eigenfrequenz

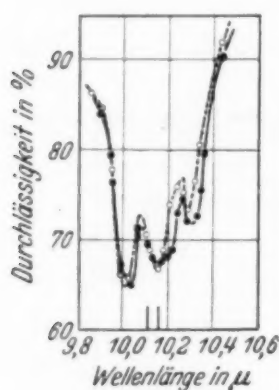
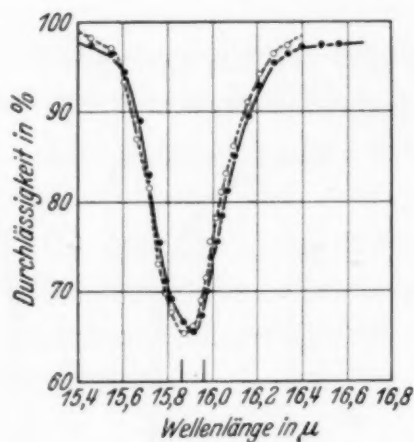
Fig. 5. K_2SO_4 .

bei 10 μ , die bisher nicht bekannt war. Bei den allein vorliegenden Reflexionsmessungen von Schaefer und Schubert (l. c.) wurde sie ihrer

geringen Intensität wegen nicht gefunden. Fig. 3 und 6 zeigen die $10\ \mu$ -Bande unter Verwendung sehr viel dickerer Schichten als zur Messung der übrigen Spektren benutzt wurden. Daß die $10\ \mu$ -Bande von einer Verunreinigung herrührt, ist nicht anzunehmen, da sie bei den beiden Salzen nicht genau an derselben Stelle liegt, sondern im gleichen Sinne und um etwa den gleichen Betrag verschoben ist wie die 9 - und $16\ \mu$ -Banden. Ferner ist von Schaefer, Matossi und Aderhold¹⁾ im Raman-Spektrum von Gips eine Linie gefunden worden, die einer Schwingung bei $9,92\ \mu$ entspricht.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Eigenschwingung brachte nun ein negatives Ergebnis. Es zeigte sich ein kaum merklicher Unterschied der Absorptionsbanden zwischen Zimmertemperatur und $-80\ ^\circ\text{C}$.

An den Stellen der relativ größten Absorptionsdifferenzen, bei drei Wellenlängen für jedes Salz, wurden Isochromatenmessungen vorgenommen.

Fig. 6. K_2SO_4 .Fig. 7. K_2SO_4 .

Die Isochromaten (Fig. 8 und 9) — jede von ihnen wurde mehrmals gemessen — verliefen durchaus stetig, so daß sichergestellt ist, daß der Umlagerungseffekt nicht vorhanden ist. Der beim Ammoniumsulfat gefundene Effekt muß also einer Einwirkung des NH_4 -Radikals zuzuschreiben sein.

Zur Erklärung der $10\ \mu$ -Eigenfrequenz sei folgendes gesagt: das SO_4 -Radikal bilde annähernd ein Tetraeder mit dem S-Atom im Schwerpunkt. Dann besitzt das System nach Brester²⁾ vier Eigenschwingungen, und zwar: eine inaktive Schwingung, eine inaktive Doppelschwingung, zwei aktive dreifache Schwingungen. Die beiden aktiven Schwingungen liegen nach Brester an den Stellen 9 und $16\ \mu$. Die beiden inaktiven Schwingungen sind bekanntlich im Ultrarot nicht festzustellen. Diese

¹⁾ Cl. Schaefer, Fr. Matossi und H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 289, 1930. — ²⁾ C. J. Brester, ebeuda **24**, 324, 1924.

inaktiven Schwingungen werden aber aktiv, wenn die Symmetrie durch kleine Deformationen des Tetraeders erniedrigt wird. Eine Deformation

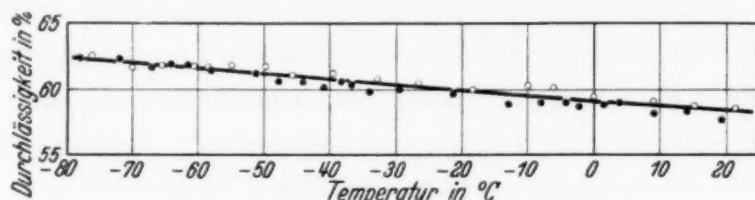


Fig. 8. Isochromate von Na_2SO_4 bei $9,14 \mu$.

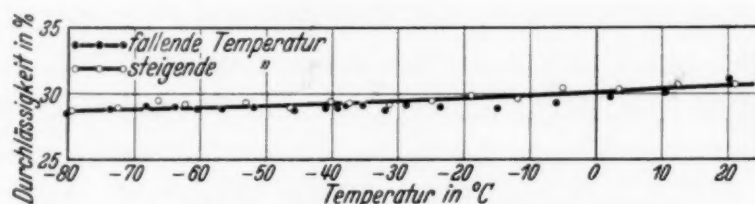


Fig. 9. Isochromate von K_2SO_4 bei $8,84 \mu$.

für rhombische zweiachsige Kristalle, wie sie Natriumsulfat und Kaliumsulfat darstellen, ist zu erwarten. Es können also mehr als zwei aktive Schwingungen auftreten. Da die Sulfate zweiachsige Kristalle sind, werden durch die Deformation die mehrfachen Schwingungen getrennt.

Untersuchungen im polarisierten Lichte¹⁾ haben Aufspaltung der 9μ -Maxima ergeben, und zwar für einachsige Sulfate zwei, für zweiachsige drei Maxima. Die 9μ -Bande, die eine aktive Eigenschwingung ist, zeigt nun bei den hier vorliegenden Messungen eine Dublett-, die 10μ -Bande eine Triplettauflösung. Gegen die Deutung der 10μ -Bande als zweite aktive dreifache Schwingung spricht aber ihre geringe Intensität gegenüber der 16μ -Bande.

Berlin, Physikalisches Institut, im Juni 1934.

¹⁾ Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

Das ultrarote Spektrum von Magnesiumoxyd.

Von J. Fock in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1934.)

Untersuchungen im ultraroten Spektrum des Magnesiumoxyds von 2,8 bis 200 μ ergeben eine Grundschiwingung des Salzes bei 17,3 μ , die in annähernder Übereinstimmung mit der nach Debye aus der spezifischen Wärme berechneten steht.

Eine frühere Untersuchung an Magnesiumoxyd¹⁾ ergab eine Eigenschwiwingung bei 14,2 μ mit den Oberschwiwingungen bei 7,65 und 3,85 μ . Das Kristallgitter von Magnesiumoxyd ist vom Steinsalztyp. Die beiden Ionenarten bilden zwei längs der halben Körperdiagonalen gegeneinander verschobene flächenzentrierte Gitter. Nach Brester²⁾ kann nur eine Gitterschwiwingung auftreten. S. Tolksdorff (l. c.) findet die Oberschwiwingungen 2 ν und 3 ν . Da im Kristallgitter von MgO ein Atom völlig symmetrisch von anderen Atomen umgeben ist, so muß die Oktave der Grundschiwingung ausfallen. Ihr Auftreten versucht Schaefer³⁾ durch eine unsymmetrische Elektronenanordnung zu erklären. Für die Deutung der Oberschwiwingungen schien es nun interessant festzustellen, ob und wie sich das Intensitätsverhältnis der Oberschwiwingungen zur Grundschiwingung mit der Temperatur ändert. Aus diesem Grunde wurde die Absorption einer Magnesiumoxydschicht im gleichen Spektralintervall gemessen wie bei S. Tolksdorff. Benutzt wurde die nämliche Apparatur wie von R. Pohlman⁴⁾.

Die Magnesiumoxydschicht wurde hergestellt durch Verbrennen von Magnesiumband über der Bunsenflamme. Der entstandene Magnesiumoxyddampf wurde von der Versuchsplatte aufgefangen. Es ließen sich auf diese Weise äußerst feinkörnige, homogene Schichten herstellen.

Ergebnisse. Das Resultat der Messungen zeigt Fig. 1. Die Schichten waren schätzungsweise einige μ dick. Der Wellenlängenmaßstab ist logarithmisch gewählt. Die Messungen von S. Tolksdorff ließen sich nicht bestätigen, sondern das Salz zeigt ein wesentlich anderes Spektrum. Dort wurde die Grundschiwingung bei 14,2 μ gefunden, während hier die Bande ein stark ausgeprägtes Durchlässigkeitsminimum bei 17,3 μ hat. Die Oberschwiwingungen sind *nicht* vorhanden, obgleich verschiedene Messungen bei Zimmertemperatur und — 80° C mit sehr dicken Schichten, bis etwa

¹⁾ S. Tolksdorff, ZS. f. phys. Chem. **132**, 161, 1928. — ²⁾ C. J. Brester, ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924. — ³⁾ Cl. Schaefer und F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, S. 310. — ⁴⁾ R. Pohlman, ZS. f. Phys. **79**, 394, 1932.

0,2 mm stark, ausgeführt wurden, die stets ein negatives Ergebnis lieferten. Um etwaige Absorptionsänderungen des Magnesiumoxyds, durch verschiedenartige Herstellungsweisen der Schicht verursacht, festzustellen, wurde das betrachtete Spektralgebiet von 2,8 bis 15 μ noch einmal durchgemessen mit einer Magnesiumoxydschicht, die in derselben Weise wie von S. Tolksdorff hergestellt war. Sie stäubte fein pulverisiertes

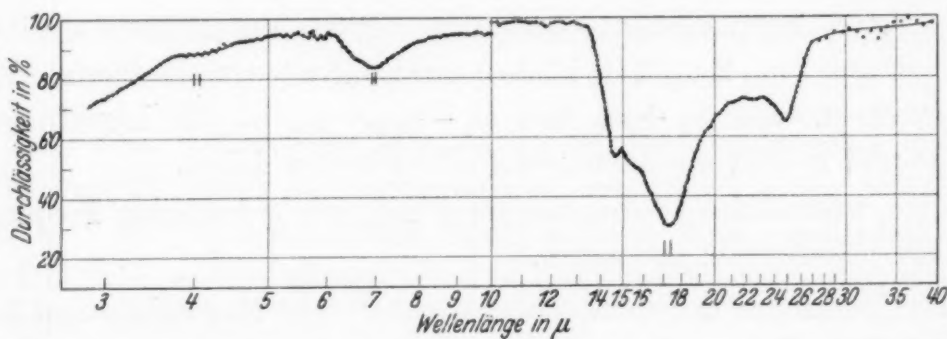


Fig. 1. MgO-Spektrum zwischen 2,8 und 40 μ . — Von 10 μ an wurde eine dünnere Schicht benutzt.

Magnesiumoxyd auf die Trägerplatte. Diese Schichten waren grobkörniger und konnten nicht den Grad der Homogenität wie die oben beschriebenen erreichen. Das Ergebnis war dasselbe, wie es Fig. 1 darstellt.

Außer der 17 μ -Bande tritt eine kleine Bande bei 6,7 bis 6,8 μ auf. Fig. 2 stellt diese Bande dar mit einer etwa 0,2 mm starken Schicht untersucht.

Interessant ist nun die intensive Gitterschwingung bei 17,3 μ . Zur Untersuchung ihres langwelligen Teiles wurde ein KBr-Prisma benutzt. Sie konnte jedoch nur bis 24 μ gemessen werden, da die Trägerplatte aus Sylvin bestand. Eine KBr-Platte stand hierfür leider nicht zur Verfügung. Von 20 bis 40 μ wurde ein Gitterspektrometer¹⁾ mit der Gitterkonstanten $a = 0,2$ mm benutzt. Die zu untersuchende Schicht wurde ebenfalls durch Verbrennen von Magnesium hergestellt. Der Magnesiumoxyddampf schlug sich auf ein etwa einige μ dickes Zaponlackhäutchen²⁾ nieder, das im gemessenen Spektralgebiet fast zu 100% durchlässig ist.

In Fig. 1 bemerkt man ein Nebenmaximum bei 14,9 μ . Um nachzuprüfen, ob dieses Nebenmaximum durch Interferenzeffekte vorgetäuscht ist, wurde es mit verschiedenen starken Schichten untersucht, wobei es jedesmal eindeutig nachzuweisen war.

¹⁾ Die Gitterapparatur wurde lebenswürdigerweise von Herrn Prof. Dr. M. Czerny und Herrn Dr. A. Mentzel zur Verfügung gestellt. — ²⁾ M. Czerny, ZS. f. Phys. **34**, 227, 1925; **44**, 235, 1927.

Nach neueren theoretischen Überlegungen von Born und Blackman¹⁾ sind für die Kristalle vom Steinsalztypus Nebenmaxima möglich, die unter der Berücksichtigung der Anharmonizität der Bindungskräfte zu erklären sind. Nach folgender Formel:

$$\omega_1 = \omega_0 \sqrt{\frac{M}{M+m}}, \quad \omega_2 = \omega_0 \sqrt{\frac{m}{M+m}}$$

werden zwei Frequenzwerte bestimmt. Diese selbst sowie die Oberschwingungen $2\omega_0$, $2\omega_1$, $2\omega_2$ können nicht auftreten, wohl aber die Kombinationsfrequenzen $\omega_1 + \omega_2$ und $\omega_1 - \omega_2$. ω_0 ist die Eigenfrequenz, und M und m sind die Atomgewichte der beiden Ionen.

Eine wesentliche Übereinstimmung mit den gefundenen Frequenzen ließ sich jedoch nicht feststellen.

Die Messungen der spezifischen Wärme²⁾ von Magnesiumoxyd lassen sich bei tiefen Temperaturen bis etwa 55° annähernd durch eine Debye-Funktion darstellen mit der charakteristischen Temperatur von 768° .

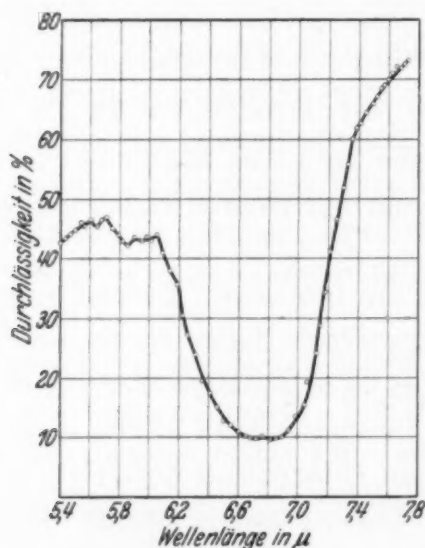


Fig. 2. Mg O.

Daraus ergibt sich eine Gitterschwingung von MgO zu $18,7 \mu$. Auch die nach den Formeln von Madelung und Lindemann berechneten Wellenlängen stimmen mit dem gemessenen Wert annähernd überein.

Die Durchlässigkeit von Magnesiumoxyd im Gebiet von 50 bis 200μ ist im hiesigen Institut von Herrn C. H. Cartwright nachgeprüft worden, mit dem Ergebnis, daß sie in diesem Gebiet 90 bis 100% beträgt. In dem

¹⁾ M. Born u. M. Blackman, ZS. f. Phys. **82**, 551, 1933. —

²⁾ F. Günther, Ann. d. Phys. **51**, 828, 1916.

nicht untersuchten Spektralbereich zwischen 40 und 50 μ dürfte wohl kaum eine nennenswerte Absorption zu erwarten sein.

Magnesiumoxyd findet sich in der Natur als regulärer Kristall Periklas. Wegen seiner Durchlässigkeit im ganzen langwelligen Ultrarot könnte vielleicht natürliches oder künstliches Magnesiumoxyd als Verschlußfenster für Absorptionsrohre oder Strahlungsempfänger verwendet werden. Es ist interessant festzustellen, daß die Gitterschwingung von Magnesiumoxyd bei 17,3 μ die kurzwelligste ist, die man bis jetzt bei regulären Kristallen gefunden hat.

Die beiden vorliegenden Arbeiten wurden im Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Hettner ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Hettner meinen aufrichtigen Dank aussprechen für seine vielfachen wertvollen Ratschläge.

Die flüssige Luft und ihr Transportgefäß wurden aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft freundlichst bereitgestellt.

Berlin, Physikalisches Institut, im Juni 1934.

Ist die Lorentz-Kontraktion vom Brechungsindex abhängig?

Von L. Courvoisier in Neubabelsberg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1934.)

Eine neue Bestimmung der Lorentz-Kontraktion bestätigt zunächst das positive Ergebnis zahlreicher früherer Untersuchungen über die Existenz dieser Erscheinung. Es wird sodann die etwaige Abhängigkeit derselben vom Brechungsindex mittels vergleichender Ablesungen zweier Libellen geprüft, von denen die eine in üblicher Weise, die andere der Reihe nach auf einem Glaswürfel, ferner auf einem in verschieden stark lichtbrechende Substanzen eingetauchten Metallwürfel aufgestellt ist.

1. Als selbstverständliche Vorbedingung für die Lösung der vorliegenden Aufgabe wurde in erster Linie — abgesehen von den positiven Resultaten meiner langjährigen und mannigfachen bisherigen Beobachtungen, Berechnungen und physikalischen Versuche zur Bestimmung der „absoluten“ Erdbewegung¹⁾ — ein erneuter Nachweis der Lorentz-Kontraktion selbst erbracht, indem mit dem „Neigungsmesser“ (Libellenapparat) meine früheren Beobachtungen (1929)²⁾ in gleicher Weise, in einer 18tägigen Messungsreihe, im Herbst 1933 wiederholt wurden. In dem nachfolgenden Bericht über diese Messungen mag zuerst der Gedankengang etwas eingehender wiedergegeben werden, der zu der Konstruktion des benutzten Instruments geführt hat.

Stellen wir uns einen Meridianschnitt durch die ursprünglich als kugelig gedachte Erde vor, in dem zugleich die Ziellinie der „absoluten“ Translation liegen soll (siehe Fig. 1). Jede zu dieser Richtung parallele Sehne s des Erdkörpers wird jetzt nach dem Prinzip der Lorentz-Kontraktion auf die Strecke $s \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$ verkürzt, d. h. ihre Verkürzung Δs beträgt (abgesehen von Größen höherer Ordnung): $\Delta s = \frac{s}{2} \left(\frac{v}{c}\right)^2$. Ein Erdort B wird um $\Delta s/2$ nach innen verlagert und dabei sein Radiusvektor bzw. das Lot um Δz in der Meridianebene verdreht, die Polzenitdistanz also um denselben Betrag verändert. Ist α die horizontale Komponente von

¹⁾ L. Courvoisier, Astron. Nachr. Nr. 5106, 1921; Nr. 5114, 1921; Nr. 5416, 1926; Nr. 5519, 1927; Nr. 5599, 1928; Nr. 5684, 1930; Nr. 5715, 1930; Nr. 5772, 1931; Nr. 5851, 1932; Nr. 5910, 1932; Nr. 5943, 1933; Nr. 5968, 1933; Nr. 5984, S. 125, 1933; Nr. 5984, S. 133, 1933; Phys. ZS. **28**, 674, 1927; ZS. f. Geophys. **4**, 49, 1928. — ²⁾ L. Courvoisier, Astron. Nachr. **237**, 339, 1930.

Daraus erhält man für alle Beobachtungen in der Meridianebene:

$$\frac{\alpha\beta}{2} = + \frac{1}{8} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \{ \sin 2\varphi (2 \sin^2 D - \cos^2 D) + 2 \cos 2\varphi \sin 2D \cos(\Theta - A) - \sin 2\varphi \cos^2 D \cos 2(\Theta - A) \} \quad (1)$$

und für in der Ebene des ersten Vertikals (O—W-Richtung) angestellte Beobachtungen:

$$\frac{\beta\gamma}{2} = - \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \{ \sin \varphi \sin 2D \sin(\Theta - A) + \cos \varphi \cos^2 D \sin 2(\Theta - A) \} \quad (2)$$

Die Lot- oder Pfeilerablenkungen bzw. die Winkelveränderungen überhaupt weisen also allgemein *zwei* Perioden auf, eine von 24 Stunden und eine von 12 Stunden Sternzeit. In der Schwankung der gemessenen Polzenitdistanz wird dagegen nur die halbtägige Periode zutage treten können, da bei der Beobachtung des Polsterns das vom einfachen Stundenwinkel abhängige ganztägige Glied sich nicht von den gleichzeitig resultierenden Koordinaten des Sternorts trennen läßt.

Eine solche halbtägige Polhöschwankung ist aber tatsächlich wiederholt beobachtet worden¹⁾, und zwar hinsichtlich der Lorentz-Kontraktion des Meridianinstruments selbst mit dem hier besonders beachtenswerten Nebenergebnis, daß deren Wirkung auf die Messungen der Zenitdistanz außer Betracht bleiben kann. Die Erfahrung zeigte nämlich, daß durch die Deformation eine wesentliche Veränderung der Richtung der optischen Achse des an einer einzigen Umdrehungsachse befestigten Fernrohrs in der Drehungsebene nicht eintritt, das Fernrohr vielmehr nur wie ein im Raume frei schwebender ponderabler Körper der in diesem Falle unwichtigen Formveränderung seines Meridianquerschnitts unterliegt, die für die Zenitdistanzbeobachtung ausschlaggebende, der Lotabweichung sehr nahe gleiche Verdrehung seiner Pfeiler dagegen nicht mitmacht.

Aus diesem Verhalten des Instruments, das durch den Umstand bedingt erscheint, daß die zylindrische Umdrehungsachse infolge der Kontraktion — abgesehen von der Deformation ihres Querschnitts — im ganzen genommen keine Drehung erfährt, ließ sich nun die Möglichkeit zur Ausführung einer Reihe von physikalischen Versuchen herleiten. Man brauchte z. B. nur das Meridianfernrohr durch einen gewöhnlichen Metallstab — einen „Zeigerstab“ — zu ersetzen, der an seinem oberen Ende mit Hilfe

¹⁾ L. Courvoisier, Astron. Nachr. **226**, 243, 244, 1914—1922.

eines einzigen Zapfens an einem Pfeiler hängend befestigt wurde und dessen periodische Verdrehungen relativ zum Pfeiler an seinem unteren Ende mit einer stark vergrößernden optischen Einrichtung abgelesen werden konnten¹⁾ usw.

Es mag übrigens noch darauf hingewiesen werden, daß *astronomisch* die Lotablenkung unter allen Umständen bestimmbar ist, auch wenn das Meridianfernrohr die Verlagerung von Pfeiler und Lot vollständig mitmachen würde. Man denke sich dazu nur das Fernrohr in senkrechter Stellung nach einem Zenitstern gerichtet: behält es bei der Kontraktion, der Erfahrung gemäß, seine Richtung bei, so wird die Kreisablesung für den eingestellten Zenitstern die gleiche bleiben wie vorher, für den Nadirpunkt bzw. das Zenit aber wegen der veränderten Lotrichtung eine andere werden; umgekehrt wird bei völligem Mitgehen des Fernrohrs mit der Pfeilerverdrehung usw. die Ablesung für das neue Zenit unverändert sein, für die im Raume konstante Richtung nach dem Zenitstern dagegen sich ändern. Im ersten, durch das tatsächliche Verhalten des Meridianfernrohrs praktisch gegebenen Falle kann die astronomische Beobachtung daher mit Vorteil durch ein rein terrestrisches Messungsverfahren abgelöst werden.

Auf dem geschilderten, als Folgeerscheinung der Lorentz-Kontraktion auftretenden, mechanischen Prinzip der periodischen Relativbewegung eines „Zeigerstabes“ gegenüber seinem Träger beruht nun unter anderem auch der von mir früher schon benutzte und besprochene „Neigungsmesser“ bzw. Libellenapparat²⁾, mit dem die nachfolgenden Beobachtungsergebnisse erhalten worden sind (siehe Fig. 2): Auf einem T-förmigen, mit Fußschrauben versehenen, horizontal gelagerten Träger aus Messingblech befindet sich eine erste Libelle; zu ihr parallel liegt eine zweite Libelle auf einer Zeigerstabschiene, die nur mittels eines einzigen, durch ihre Mitte gehenden horizontalen Stiftes an dem Träger befestigt ist. Die periodischen Verdrehungen des Zeigerstabes gegen den Träger ergeben sich in diesem Falle aus den Ablesungsdifferenzen der beiden Libellen, während alle den ganzen Apparat betreffenden Neigungsschwankungen der Unterlage dabei ausgeschaltet werden.

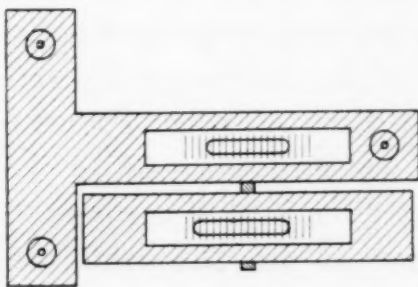


Fig. 2.

¹⁾ L. Courvoisier, *Astron. Nachr.* **226**, 247, 1926; unter „Lotschwankungsversuch“, 1925; **247**, 105, 1931/32. — ²⁾ L. Courvoisier, ebenda, **237**, 337, 1930.

Der Apparat wurde im September 1933, ebenso wie 1929, auf dem Festpfeiler des kleinen Uhrenkellers der hiesigen Sternwarte aufgestellt, und zwar so, daß die beiden zueinander parallelen Libellen in die Ost—West-Richtung zu liegen kamen. Die Trägerlibelle (Parswert $1''16$) befand sich im Süden, die Zeigerstablibelle (Parswert $1''28$) im Norden, der Skalennullpunkt jeder Libelle im Westen.

Unter diesen Umständen wurden von mir zunächst vom 27. September bis 7. Oktober täglich fünf Ablesungen der Libellen gemacht, zwischen 9 und 1 Uhr Ortssternzeit, mit vierstündigen Intervallen. (Wegen einer unvorhergesehenen starken Temperaturstörung waren vom 3. Oktober an bis 6. Oktober die Ablesungen für unseren Zweck nur teilweise brauchbar.) Nach einer Unterbrechung dieser Beobachtungen, zur Ausführung anderweitiger Untersuchungen, wurden sie vom 20. bis 24. Oktober fortgesetzt, hierauf nochmals unterbrochen, und schließlich vom 4. bis 10. November zu Ende geführt.

Der theoretische Ausdruck für die von der Lorentz-Kontraktion verursachte tägliche Schwankung in der Ablesungsdifferenz der beiden Libellen ergibt sich wie folgt: die Ablesung der (südlichen) Trägerlibelle verändert sich sowohl wegen der Lotablenkung als auch wegen der in entgegengesetzter Richtung vor sich gehenden Neigung der Pfeileroberfläche je um $\beta\gamma/2$, zusammen also um: $\Delta z_s = \beta\gamma$, während die (nördliche) Zeigerstablibelle diese Neigung nur zu einem sehr geringen Teile mitmacht, in der Hauptsache daher die Lotablenkung allein anzeigt, so daß: $\Delta z_n = \beta\gamma/2$ und die Ablesungsdifferenz: $\Delta z_s - \Delta z_n = \beta\gamma/2$ wird. Diese Differenz ist durch die obige Formel (2) explizite gegeben. Mit den Annahmen: $A = 75^\circ$, $D = +40^\circ$, $v = 500$ km/sec findet man für sie einen Maximalwert von $+0''14$ um etwa 9 Uhr Sternzeit, dem ungefähren Durchgangsmoment des Zielpunkts der „absoluten“ Translation durch den West-Vertikal, dagegen ein Minimum von $-0''14$ um etwa 1 Uhr Sternzeit, näherungsweise beim Durchgang des Zielpunkts durch den Ost-Vertikal.

Diesen Sollwerten entsprechen nun die beobachteten Tatsachen. Es seien zunächst in der folgenden Tabelle als Beispiel die einzelnen Mittelwerte der Libellenablesungen nebst den Sternzeitmomenten für die erste Beobachtungsreihe ausführlich mitgeteilt. Neben die unmittelbar in Skalenteilen beobachteten Werte B sind für jede Libelle die von Tag zu Tag durch lineare Interpolation nach der Zeit berechneten Beträge R gesetzt, die der Beseitigung des nichtperiodischen Teils der Veränderungen dienen, ferner die Unterschiede $B - R$ als eigentliche

Beobachtungsergebnisse, und endlich sind in der letzten Spalte, zur vorläufigen Übersicht, noch die genäherten, in Bogensekunden ausgedrückten Ablesungsdifferenzen der beiden Libellen aufgeführt. Die Temperatur blieb in der Umgebung des Instruments im Laufe des Tages gewöhnlich innerhalb von 0,1 bis höchstens 0,2 konstant.

Tabelle 1.

Datum 1933	θ	Libelle Süd			Libelle Nord			Differenz Süd—Nord
		<i>B</i>	<i>R</i>	<i>B—R</i>	<i>B</i>	<i>R</i>	<i>B—R</i>	
Sept. 27	10,4 ^h	16 ^p ,45	16 ^p ,45	0 ^p ,00	19 ^p ,65	19 ^p ,65	0 ^p ,00	0 ^p ,00
	13,1	50	32	+ 0,18	(65)	57	(+ 0,08)	(+ 0,12)
	17,1	40	13	+ 0,27	75	46	+ 0,29	— 0,02
	21,0	15,90	15,94	— 0,04	30	35	— 0,05	+ 0,01
	0,5	50	77	— 0,27	15	26	— 0,11	— 0,20
	28	10,2	30	0,00	18,98	18,98	0,00	0,00
		13,0	15	— 0,06	95	90	+ 0,05	— 0,13
		17,5	10	+ 0,03	95	78	+ 0,17	— 0,17
		21,8	14,80	14,94	75	66	+ 0,09	— 0,28
	29	0,9	70	— 0,14	55	56	— 0,01	— 0,16
		10,5	70	0,00	30	30	0,00	0,00
		13,0	70	+ 0,06	30	26	+ 0,04	+ 0,02
		18,5	55	+ 0,05	35	16	+ 0,19	— 0,17
	30	21,8	30	— 0,12	25	10	+ 0,15	— 0,33
		0,9	15	— 0,19	05	04	+ 0,01	— 0,24
		10,5	10	0,00	17,95	17,95	0,00	0,00
		13,9	00	— 0,08	95	90	+ 0,05	— 0,16
Okt. 1	17,8	05	05	0,00	18,00	85	+ 0,15	— 0,18
	22,3	13,95	02	— 0,07	00	78	+ 0,22	— 0,35
	0,3	80	00	— 0,20	17,90	76	+ 0,14	— 0,41
	2	10,3	14,05	05	62	62	0,00	0,00
		13,5	05	+ 0,01	65	59	+ 0,06	— 0,06
		17,0	15	+ 0,12	75	55	+ 0,20	— 0,10
		22,6	13,95	01	65	50	+ 0,15	— 0,26
	3	0,5	95	— 0,05	60	48	+ 0,12	— 0,21
		10,0	95	13,95	40	40	0,00	0,00
		13,2	80	99	35	32	+ 0,03	— 0,27
		17,5	95	14,04	35	20	+ 0,15	— 0,29
	6	21,9	14,00	09	35	09	+ 0,26	— 0,43
		8,9	35	35	16,70	16,70	0,00	0,00
		9,9	15,05	15,05	17,15	17,15	0,00	0,00
		13,5	02	14,93	15	12	+ 0,03	+ 0,07
	7	18,2	14,82	78	15	08	+ 0,07	— 0,04
		21,3	60	67	15	06	+ 0,09	— 0,20
		0,9	35	55	15	03	+ 0,12	— 0,39
		10,3	25	25	16,95	16,95	0,00	0,00

Das Endresultat für die erwartete, schon in den einzelnen Tagesreihen deutlich erkennbare, Schwankung in der Ablesungsdifferenz der Libellen wurde durch Bildung von Gruppenmitteln der Werte *B—R* nach der Sternzeit erhalten, wie die nächste Zusammenstellung zeigt.

1933 θ	<i>B - R</i>				Differenz Süd—Nord
	Süd	Anzahl	Nord	Anzahl	
10 ^h ,3	0',000	20	0',000	20	0',00
13,3	— 0,020	15	+ 0,010	15	— 0,03
17,4	— 0,005	16	+ 0,127	17	— 0,13
21,4	— 0,067	16	+ 0,134	16	— 0,20
1,0	— 0,148	14	+ 0,102	15	— 0,25

Die doppelte rechnerische Ausgleichung (nach der Methode der kleinsten Quadrate) dieser fünf mittleren Differenzen S—N, und zwar zuerst nach dem ganztägigen und sodann nach dem halbtägigen Gliede der Formel (2), lieferte die nachstehenden Werte der Unbekannten und ihrer mittleren Fehler:

$$A = 87^{\circ} \pm 5^{\circ},$$

$$D = + 64 \pm 5,$$

$$v = 577 \pm 26 \text{ km/sec.}$$

Zum Vergleich seien die im Juni 1929 in derselben Weise gefundenen Mittelwerte der Unterschiede S—N (nach Reduktion auf die genaueren, neueren Parswerte der Libellen) und der aus ihnen durch Ausgleichung abgeleiteten Unbekannten¹⁾ hier wiedergegeben, da sie eine natürliche Ergänzung zu den jetzigen Resultaten bilden:

1929 θ	Differenz Süd—Nord	Anzahl	1929 θ	Differenz Süd—Nord	Anzahl
1 ^h ,9	0',00	11	11 ^h ,3	+ 0',12	10
4,0	+ 0,07	10	13,1	+ 0,10	11
5,4	+ 0,11	11	15,5	+ 0,06	11
7,4	+ 0,17	10	17,3	+ 0,07	9
9,2	+ 0,20	10			

$$A = 59^{\circ} \pm 6^{\circ}$$

$$D = + 51 \pm 9$$

$$v = 468 \pm 36 \text{ km/sec.}$$

Aus dem ungleichen täglichen Verlauf der Ablesungsdifferenz im Frühsommer gegenüber dem Herbst erkennt man ohne weiteres, daß ihre Tagesschwankung nicht etwa eine Funktion der Sonnenzeit bzw. der Temperatur, sondern von der Sternzeit abhängig, also kosmischen Ursprungs ist. Der Wert von v muß sich 1933, abgesehen von Zufälligkeiten, zum Teil deshalb größer ergeben als 1929, weil im Oktober zur mittleren Translationsgeschwindigkeit der Erde nahezu noch ihre volle Bahngeschwindigkeit

¹⁾ L. Courvoisier, Astron. Nachr. **237**, 340, 1930.

keit mit 30 km/sec hinzukommt, im Juni dagegen keine merkliche Komponente der letzteren.

Es soll nebenbei noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß im Herbst 1933 die von der Lorentz-Kontraktion herrührende, von der Trägerlibelle (S) allein anzuzeigende Lot- und Pfeilerschwankung (die an und für sich das Doppelte der Schwankung von S—N beträgt) offenbar zu einem großen Teil von anderweitigen periodischen Bodenbewegungen (elastische Bodenaufwölbung infolge Sonnenbestrahlung usw.) aufgehoben wurde, während dies im Mai und Juni 1929 nur in ganz geringem Maße der Fall war¹⁾. Übrigens würde man durch gleichzeitige Beobachtungen mit einem Horizontalpendel alle nicht der Lorentz-Kontraktion entstammenden Bodenneigungen unabhängig bestimmen können.

Die beiden Beobachtungsreihen von 1929 und 1933 umfassen nun zusammen eine vollständige Tagesperiode der Ablesungsdifferenz der Libellen.

Kombiniert man sie, wie in der nebenstehenden Figur veranschaulicht wird (Fig. 3), indem man die Werte S—N für 1933 (Kreuze) um den aus

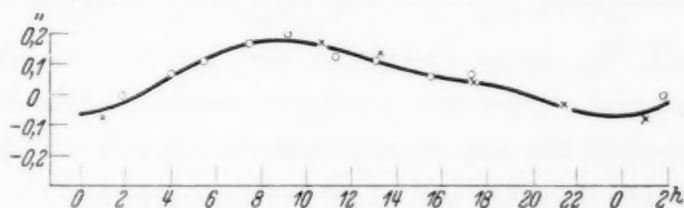


Fig. 3.

der Ausgleichung folgenden Betrag $+ 0''17$ erhöht, und gleicht die sämtlichen 14 dergestalt homogen gemachten Zahlen S—N gemeinsam in der früheren Weise aus, so erhält man die folgenden, dem ganzen Material entsprechenden Werte der Unbekannten nebst ihren mittleren Fehlern:

$$\begin{aligned} A &= 61^{\circ} \pm 5^{\circ}, \\ D &= + 55 \pm 7, \\ v &= 509 \pm 28 \text{ km/sec}, \end{aligned}$$

mit der durch die Kurve angedeuteten befriedigenden Darstellung der Beobachtungen.

Ohne Zweifel stimmen alle hier besprochenen Beobachtungsergebnisse qualitativ sowohl untereinander als auch mit den Annahmen überein und bestätigen damit das Vorhandensein der Lorentz-Kontraktion als einer Folgeerscheinung der „absoluten“ Translation der Erde.

2. a) Um zunächst die Frage zu lösen, ob die als vorhanden vorausgesetzte Lorentz-Kontraktion von dem Brechungsindex eines kontrahierten, durchsichtigen ponderablen Körpers bzw. (gemäß dem Ergebnis des bekannten Versuches von Foucault) von der Lichtgeschwindigkeit in demselben, abhängt, habe ich nachfolgende einfache Einrichtung ge-

¹⁾ L. Courvoisier, Astron. Nachr. **237**, 344, 1930; **249**, 276—280, 1933.

troffen: Ein *Glaswürfel* wurde mittels zweier, in der Mitte von zwei Gegenseiten angekitteter Metallzapfen zwischen die beiden senkrechten Seitenwände eines kleinen, mit Fußschrauben versehenen Messinggestells eingespannt, so daß er das Gestell außer an den Zapfen nirgends berührte und daher, analog dem Kubus eines Meridianfernrohrs, im oben (1. Abschnitt) erörterten Sinne als „frei schwebender“ Körper betrachtet werden konnte. Dieser Glaswürfel war also nach Früherem in der Drehungsebene der Zapfen von den durch die Lorentz-Kontraktion verursachten Neigungsänderungen des Stativs bzw. des Pfeilers unabhängig und unterlag nur seiner eigenen Deformation, die seinen quadratischen Querschnitt in einen Rhombus verwandelte und dadurch ihrerseits ebenfalls eine bestimmte Kippung seiner horizontal eingestellten Oberfläche hervorrufen mußte. Eine solche Kippung ließ sich aber an einer auf den Würfel aufgesetzten Libelle ablesen.

Der dergestalt vervollständigte Apparat wurde Mitte Januar 1934 auf demselben Festpfeiler des kleinen Uhrenkellers aufgestellt, wie im Herbst vorher der „Neigungsmesser“. Die Richtung der Libelle (Parswert 1',28) war dabei wiederum Ost—West (die der Zapfen Nord—Süd). Dicht daneben und gleichgerichtet befand sich eine Vergleichslibelle (Parswert 1',16) auf der Trägerschiene (Messing) des „Neigungsmessers“. Beide Skalennullpunkte der Libellen lagen im Westen.

Wenn nun für die dem Verhältnis $(v/c)^2$ proportionale Lorentz-Kontraktion wirklich die spezielle Lichtgeschwindigkeit in dem betreffenden kontrahierten Körper maßgebend wäre, so müßte die erstere, oder die von ihr bedingte Tagesschwankung in den Libellenablesungen, für den Glaswürfel ganz erheblich größer ausfallen als für den Metallträger bzw. den Steinpfeiler. Nimmt man den Brechungsindex für gewöhnliches Glas zu $n = 1,55$ an, so hat man anstatt $(v/c)^2$ zu setzen:

$$n^2 \left(\frac{v}{c} \right)^2 = 2,4 \left(\frac{v}{c} \right)^2.$$

Die Libelle auf dem Glaswürfel zeigt also außer der Lotablenkung $(\beta\gamma/2)$ eine zu ihr hinzukommende Verdrehung $(2,4 \beta\gamma/2)$ der Oberfläche des Würfels an, die 2,4mal so groß ist wie die entsprechende Verdrehung des Metallträgers bzw. der Pfeileroberfläche $(\beta\gamma/2)$. Insgesamt würde daher die Libelle auf Glas gegenüber derjenigen auf Metall eine 1,7mal so starke tägliche Ablesungsschwankung aufweisen müssen, während natürlich — ebenso wie beim „Neigungsmesser“ — alle aus anderer Ursache stammenden Neigungsänderungen des Erdbodens (Pfeilers) beide Libellen in der gleichen Weise beeinflussen, in der Differenz der Ablesungen somit

ausgeschaltet sein werden. Unter der sicher nicht übertriebenen Annahme, daß $v = 400$ km/sec sei, würden die Amplituden der Ablesungsschwankung zwischen den Extremwerten um 1 und 9 Uhr Sternzeit für die beiden Libellen bereits einen Unterschied von $0''25$ erreichen, der leicht erkennbar wäre.

In einer zehntägigen Beobachtungsreihe, 15. bis 25. Januar 1934, wurden von mir täglich, mit zweistündigen Intervallen, fünf Ablesungen der Libellen zwischen 1 und 9 Uhr Sternzeit, den früher festgestellten Momenten des Maximums und Minimums der Tagesperiode, vorgenommen. Für einige dieser Tage mögen in gleicher Weise wie vorher (Abschnitt 1) die Mittel der Ablesungen und die zugehörigen Beobachtungszeiten (Sternzeit) in der nachfolgenden Tabelle einzeln wiedergegeben werden.

Tabelle 2.

Datum 1934	θ	Libelle Ost (Glas)			Libelle West (Metall)			Differenz Glas—Metall
		B	R	$B-R$	B	R	$B-R$	
Jan. 21	1 ^h ,0	22 ^p ,35	22 ^p ,35	0 ^p ,00	19 ^p ,65	19 ^p ,65	0 ^p ,00	0 ^p ,00
	3,0	38	37	+ 0,01	62	64	- 0,02	+ 0,04
	5,0	35	39	- 0,04	58	62	- 0,04	0,00
	7,1	32	41	- 0,09	55	61	- 0,06	- 0,04
	9,0	28	43	- 0,15	48	59	- 0,11	- 0,05
22	1,0	50	50	0,00	48	48	0,00	0,00
	3,0	58	54	+ 0,04	48	47	+ 0,01	+ 0,04
	5,4	60	58	+ 0,02	45	46	- 0,01	+ 0,04
	7,2	68	62	+ 0,06	40	45	- 0,05	+ 0,13
	9,0	75	65	+ 0,10	40	45	- 0,05	+ 0,18
23	1,0	23,05	23,05	0,00	19,40	19,40	0,00	0,00
	3,0	12	09	+ 0,03	40	40	0,00	+ 0,04
	5,1	10	13	- 0,03	38	40	- 0,02	- 0,01
	7,1	10	18	- 0,08	35	41	- 0,06	- 0,02
	9,0	12	22	- 0,10	35	41	- 0,06	- 0,05
24	1,0	55	55	0,00	45	45	0,00	0,00
	3,0	52	56	- 0,04	42	45	- 0,03	- 0,01
	5,1	55	57	- 0,02	42	45	- 0,03	+ 0,01
	7,1	55	57	- 0,02	42	44	- 0,02	0,00
	9,0	48	58	- 0,10	40	44	- 0,04	- 0,07
25	22,9	52	52	0,00	42	42	0,00	0,00

Die fünf Gruppenmittel der je zehn zur selben Tageszeit beobachteten Differenzwerte: Glas—Metall, in Bogensekunden ausgedrückt, sind die nachstehenden, wobei die zum Vergleich angeführten Sollwerte ($0,7\beta\gamma$), für den Fall der Abhängigkeit der Kontraktion vom Brechungsindex, mit den Annahmen: $A = 75^\circ$, $D = +40^\circ$, $v = 400$ km/sec berechnet wurden. Die Beobachtungen ergeben hiernach mit genügender Deutlichkeit, daß die Lorentz-Kontraktion des Glaswürfels quantitativ *keine* andere ist als diejenige des Metallstativs oder Pfeilers, daß somit die Lichtgeschwindig-

keit innerhalb eines kontrahierten, lichtbrechenden Körpers bzw. sein Brechungsindex für die Größe der Kontraktion nicht maßgebend sein kann, sondern daß diese bis auf weiteres allgemein durch die Lichtgeschwindigkeit in der Umgebung des Körpers bestimmt wird.

θ	Ableesungsdifferenz Glas—Metall	Sollwert $v = 400 \text{ km/sec}$
1,0	0,00	0,00
3,0	+ 0,01	+ 0,04
5,1	— 0,02	+ 0,13
7,1	— 0,01	+ 0,22
9,0	— 0,01	+ 0,25

Mit diesem Beobachtungsergebnis stimmt die Tatsache überein, daß wir an großen Wasserflächen der Erde, die ja zweifellos der Lorentz-Kontraktion an und für sich ebenso unterliegen, wie die Erde als Ganzes, keinerlei Niveauschwankungen gegenüber dem Festland wahrnehmen können, die etwa für eine andere Größe der Kontraktion des Wassers sprechen.

b) Zur Untersuchung der an das Vorige sich anschließenden weiteren Frage nach dem etwaigen Einfluß, den der Brechungsindex des einen kontrahierten festen Körper *umgebenden* lichtbrechenden Mediums auf die Größe der Lorentz-Kontraktion des ersteren ausübt, wurde von mir zunächst der vorher benutzte Glaswürfel durch einen ebenso großen und in gleicher Weise eingespannten Würfel aus Messing ersetzt, sodann der ganze Apparat, abgesehen von der auf demselben ruhenden Libelle, in einem weiten Gefäß unter *Wasser* gebracht und wie zuvor, neben der unverändert in ihrer Stellung belassenen zweiten Libelle, in der O—W-Richtung auf dem Pfeiler aufgestellt.

Wären nun beide Libellenträger gleichermaßen von Luft umgeben, so würde in unserem Falle selbstverständlich kein Unterschied in der täglichen Schwankung der Ablesungen der zwei Libellen zu erkennen sein (wie spätere Kontrollbeobachtungen auch deutlich zeigten). Ist jedoch die Kontraktion des in Wasser gesetzten Metallwürfels von der Lichtgeschwindigkeit in seiner Umgebung, also vom Brechungsindex des Wassers bedingt, so könnte ein solcher Unterschied merkbar werden. Da für Wasser $n^2 = 1,8$ ist, so würde die Kippung der Oberfläche des Metallwürfels $1,8 \beta\gamma/2$ betragen gegenüber einer Kippung von nur $\beta\gamma/2$ für das nicht im Wasser befindliche Stativ, während im übrigen die Lotabweichung ($\beta\gamma/2$) von beiden Libellen übereinstimmend angezeigt wird. Es ergäbe sich daher eine Differenz im periodischen Gang der Libellenablesungen von rund

$0,4\beta\gamma$, die für $v = 400$ km/sec eine noch eben meßbare maximale Amplitudendifferenz zwischen 1 und 9 Uhr Sternzeit von $0''15$ zur Folge hätte.

Die diesbezüglichen Libellenablesungen sind von mir in analoger Weise wie vorher, fünfmal am Tage, zuerst zwischen 25. Januar und 4. Februar 1934, sodann der Kontrolle halber mit einem engeren Wassergefäß noch zwischen dem 17. und 25. Februar ausgeführt worden. Die beiden Libellen zeigten jetzt zu Beginn, namentlich am ersten Beobachtungstage, anscheinend ein im oben besprochenen Sinne verschiedenes systematisches Verhalten, das jedoch nicht während der ganzen Beobachtungsreihe, insbesondere nicht im zweiten Teile derselben, andauerte; immerhin sind die geringen Gangdifferenzen zwischen der in Wasser und der in Luft montierten Libelle im allgemeinen positiv ausgefallen, was an und für sich eine etwas größere Tagesschwankung der Ablesungen der ersteren bedeuten würde. Ordnet man die beobachteten Differenzen: Wasser—Luft, unter Weglassung der relativ unsicheren und ziemlich stark abweichenden Ergebnisse des ersten Beobachtungstages, nach der Sternzeit in fünf Gruppen, so erhält man die folgenden Mittelbeträge der durchschnittlich je 15 Einzelwerte. Die danebengesetzten Sollwerte ergeben sich aus $0,39\beta\gamma$ (entsprechend einem Brechungsindex des Wassers von 1,333) gemäß den obigen Annahmen für A , D und v .

θ	Ablesungsdifferenz Wasser—Luft	Sollwert ($0,39\beta\gamma$) $v = 400$ km/sec
1^h_0	$0''00$	$0''00$
$3,1$	$+ 0,03$	$+ 0,02$
$5,1$	$+ 0,03$	$+ 0,08$
$7,1$	$+ 0,05$	$+ 0,12$
$9,1$	$+ 0,08$	$+ 0,14$

Es ist nicht wahrscheinlich, daß diese kleinen und kaum mehr verbürgbaren Unterschiede reelle Bedeutung haben, vielmehr wird man sie lediglich als durch persönliche systematische Ablesungsfehler hervorgerufen betrachten müssen, was in Verbindung mit einer gewissen Beeinflussung durch die positiven Anfangsresultate umso leichter eintreten konnte, als die Stabilität der Libellen meistens so groß war, daß die Ablesung sich oft tagelang nur innerhalb von $0''1$ veränderte.

Um nun etwaigen Zweifeln über die Deutung des Resultats besser begegnen zu können, wurden die Beobachtungen weiterhin unter Anwendung eines den Metallwürfel umgebenden Mediums wiederholt, das stärker lichtbrechend ist als Wasser. Hierzu wurde vorerst *Rüböl* ausgewählt, dessen Brechungsindex zu etwa 1,47 anzunehmen ist, so daß die

Sollwerte der Ablesungsdifferenzen gegenüber Wasser ungefähr die $1\frac{1}{2}$ fachen Beträge erreichen mußten. Die in gleicher Weise wie vorher durchgeführte Ablesungsreihe der Libellen lieferte an 11 Tagen, vom 5. bis 16. Februar 1934, die nachstehenden Mittelwerte der Unterschiede:

θ	Ablesungsdifferenz Rüböl—Luft	Sollwert (0,58 $\beta\gamma$) $v = 400$ km/sec
1^h_0	0''00	0''00
3,0	+ 0,04	+ 0,03
4,8	+ 0,03	+ 0,11
7,1	+ 0,08	+ 0,18
9,0	+ 0,10	+ 0,21

Trotz der hier erheblich vergrößerten Sollwerte sind die beobachteten Ablesungsunterschiede ungefähr dieselben geblieben wie vorher, es verstärkt sich daher der frühere Eindruck, daß man es dabei nur mit systematischen Beobachtungsfehlern zu tun hat, zumal hinsichtlich der äußeren Beobachtungsbedingungen bei dieser Messungsreihe genau das gleiche gilt wie bei der vorigen.

Eine volle Entscheidung in dieser Frage konnte sodann durch eine abermalige Steigerung des Brechungsindex der Flüssigkeit, in die der Metallwürfel getaucht wurde, herbeigeführt werden. Das Gefäß enthielt in diesem Falle *Kassiaöl*, mit einem Brechungsindex von 1,605, bei dem also die Sollwerte der Ablesungsunterschiede auf mindestens das Doppelte

Tabelle 3.

Datum 1934	θ	Libelle Ost (Kassiaöl)			Libelle West (Luft)			Differenz Kassiaöl —Luft
		B	R	B—R	B	R	B—R	
März 9	1^h_0	19 ^p 48	19 ^p 48	0 ^p 00	19 ^p 35	19 ^p 35	0 ^p 00	0 ^p 00
	3,3	40	48	— 0,08	20	35	— 0,15	+ 0,07
	5,3	40	48	— 0,08	28	35	— 0,07	— 0,01
	7,0	35	48	— 0,13	18	35	— 0,17	+ 0,04
	9,1	40	49	— 0,09	15	35	— 0,20	+ 0,11
10	1,2	48	48	0,00	28	28	0,00	0,00
	2,9	35	47	— 0,12	32	28	+ 0,04	— 0,16
	9,1	28	45	— 0,17	20	28	— 0,08	— 0,09
11	1,2	38	38	0,00	30	30	0,00	0,00
	3,5	30	38	— 0,08	28	30	— 0,02	— 0,06
	5,1	30	38	— 0,08	30	30	0,00	— 0,08
	6,1	30	38	— 0,08	30	30	0,00	— 0,08
12	1,2	38	38	0,00	30	30	0,00	0,00
	3,4	42	38	+ 0,04	30	32	— 0,02	+ 0,06
	5,1	30	38	— 0,08	30	33	— 0,03	— 0,05
	7,1	30	38	— 0,08	28	35	— 0,07	— 0,01
13	9,3	30	38	— 0,08	28	37	— 0,09	+ 0,01
	1,2	42	42	0,00	58	58	0,00	0,00

derjenigen bei Wasser erhöht wurden. Die täglichen Ablesungen gingen in analoger Weise wie früher, zwischen dem 7. und 20. März 1934, vor sich, und es wurden für jeden der fünf typischen Sternzeitmomente acht bis zwölf Einzelwerte der Libellenvergleichung erzielt. Diese Einzelwerte sollen für eine Anzahl von Beobachtungstagen in der nächsten Tabelle mitgeteilt werden.

Die fünf Mittelwerte ergeben sich, den vorigen analog, wie folgt:

θ	Ablesungsdifferenz Kassiol—Luft	Sollwert (0,79 $\beta \gamma$) $v = 400 \text{ km/sec}$
1,1	0,00	0,00
3,3	+ 0,00	+ 0,04
5,1	— 0,05	+ 0,15
6,9	— 0,02	+ 0,25
9,1	+ 0,02	+ 0,29

Das Resultat zeigt überzeugend, daß die Ablesungsschwankungen bei beiden Libellen im Durchschnitt dieselben sind und daß die bei den vorigen Versuchsreihen beobachteten geringen Ablesungsdifferenzen nicht reell sein können. Die Sollwerte sind nämlich jetzt mit Rücksicht auf die Beobachtungsgenauigkeit so erheblich, daß es unmöglich wäre, sie durch systematische Ablesungsfehler allein darzustellen. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß die Lorentz-Kontraktion eines ponderablen Körpers nicht nur — wie sich oben ergab — von seinem eigenen Brechungsindex, sondern auch von demjenigen des ihn umgebenden lichtbrechenden Mediums unabhängig ist, daß sie also allgemein lediglich die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, als Naturkonstante, enthält.

Auch dieses Ergebnis erscheint durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß im Falle der Abhängigkeit der Lorentz-Kontraktion von der lokalen Lichtgeschwindigkeit beispielsweise die Gesamtkontraktion der Erde infolge der zeitlich variablen Dichte der Erdatmosphäre theoretisch ebenfalls veränderlich sein müßte, oder daß gewisse Teile der Erde, die vom Meere bedeckt sind, einer wesentlich anderen Kontraktion unterliegen würden als die Kontinente und Inseln.

Der Vollständigkeit halber seien hier zum Schluß noch die Resultate von zwei Beobachtungsreihen kurz angeführt, die der Kontrolle der oben besprochenen Versuchsergebnisse dienen. Erstens wurden vom 26. Februar bis 7. März 1934 die beiden Libellen in der Anordnung miteinander verglichen, daß sowohl die östliche auf dem Metallwürfel, als auch die westliche auf dem gewöhnlichen Metallträger, sich in Luft befand, mithin die Sollwerte der Ablesungsdifferenzen = 0 werden mußten. Daß diese Bedingung

praktisch erfüllt worden ist, zeigt die folgende Zusammenstellung der fünf Gruppenmittel der je acht bis neun Einzelwerte des Ablesungsunterschiedes.

θ	Ablesungsdifferenz Luft—Luft	Sollwert
1 ^h ,0	0',00	0',00
3,1	— 0,02	0,00
5,1	— 0,02	0,00
7,2	— 0,02	0,00
9,2	+ 0,00	0,00

Zweitens sind die beiden Libellen noch einmal, ebenso wie im Herbst 1933 (s. oben), im „Neigungsmesser“ vereinigt aufgestellt und vom 20. bis 24. März und vom 6. bis 10. April 1934 fünfmal am Tage von mir abgelesen worden. Die nachstehende Tabelle enthält wiederum die Mittelwerte der je acht einzelnen Ablesungsdifferenzen: Libelle Süd—Nord.

1934 θ	Ablesungsdifferenz Süd—Nord	Sollwert ($\frac{1}{2} \beta \gamma$) $v = 400$ km/sec
1 ^h ,0	0',00	0',00
3,2	+ 0,09	+ 0,04
5,6	+ 0,13	+ 0,11
7,3	+ 0,16	+ 0,16
9,1	+ 0,17	+ 0,18

Die früheren Resultate werden damit grundsätzlich bestätigt. Der beobachtete Wert von v ergibt sich aus dem Vergleich der S—N mit den Sollwerten zu: $v = 425$ km/sec, wobei noch zu beachten wäre, daß zur Zeit der Beobachtung die Geschwindigkeit der „absoluten“ Erdbewegung in der Richtung der Translation, wegen der entgegengesetzt gerichteten Komponente der Bahngeschwindigkeit der Erde, um ungefähr 25 km/sec kleiner ist als der mittlere Wert, die eigentliche Translationsgeschwindigkeit hiernach also rund 450 km/sec betragen würde.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund einer ausführlichen Wiederholung der Beobachtungen von 1929 am „Neigungsmesser“ wird erneut der Nachweis des Vorhandenseins der Lorentz-Kontraktion erbracht.

2. Die Lorentz-Kontraktion eines ponderablen Körpers ist weder von seinem eigenen Brechungsindex, noch von demjenigen des ihn umgebenden lichtbrechenden Mediums abhängig.

Sternwarte Berlin-Babelsberg, Juni 1934.

Erklärungsversuch des Dunkelstromes der Alkalizellen als Glühelatronenstrom.

Von **Rudolf Schulze** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1934.)

In Spezialphotozellen wird die Temperaturabhängigkeit des Dunkelstromes gemessen und nach einer e -Funktion verlaufend gefunden. Diese Tatsache läßt gemeinsam mit der Abhängigkeit des Dunkelstromes von der lichtelektrischen langwelligen Grenze vermuten, daß der Dunkelstrom als Glühelatronenstrom zu deuten ist.

Die Alkalimetalle werden wegen ihres lichtelektrischen Ansprechens auf rote und ultrarote Strahlung gern zur Füllung von Photozellen verwendet. Da sie außerdem die höchste Ausbeute (Elektronenstrom/Lichtenergie) aller Metalle zeigen, besitzt der Experimentator in den mit ihnen gefüllten Photozellen äußerst einfach zu bedienende Lichtmeßgeräte.

Um so unangenehmer wird daher eine nur den Alkalizellen eigene Eigenschaft empfunden. Die Zellen zeigen alle einen Dunkelstrom, d. h. es fließt durch die Zellen auch bereits ohne Belichtung ein Strom. Er trägt polaren Charakter und tritt nur dann auf, wenn die Alkalischiht an den negativen Pol der Spannungsquelle gelegt wird. Da die Leitfähigkeit des Zellenglases und der sonstigen Isolationsmaterialien nicht polar ist, kommt zur Erklärung dieses Stromes nur die Deutung als Elektronenstrom in Frage.

Der Grund für die Aussendung dieser Elektronen wurde in der Radioaktivität der Alkalien gesucht. Es konnte festgestellt werden¹⁾, daß Kalium eine sehr harte, Rubidium eine etwas weichere β -Strahlung aussenden (an den übrigen Alkalien konnte keine gemessen werden). Hahn und Rothenbach²⁾ bestimmten das Verhältnis der Strahlungsintensitäten zu der des Uran X und errechneten daraus die Halbwertszeiten (ohne Berücksichtigung der Isotopen) zu 10^{12} Jahren für Kalium und 10^{11} Jahren für Rubidium. Aus diesen Halbwertszeiten ergeben sich die pro Grammatom und Sekunde ausgesandten Elektrizitätsmengen zu $2 \cdot 10^{-15}$ Coulomb bei Kalium und $2 \cdot 10^{-14}$ Coulomb bei Rubidium, dies entspricht den auf 1 g bezogenen Stromstärken von $5 \cdot 10^{-16}$ Amp./g bei Kalium und 2,5

¹⁾ K. Bergwitz, Phys. ZS. **14**, 655, 1913; O. Hahn u. M. Rothenbach, ebenda **20**, 194, 1919; G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **7**, 254, 1921; **25**, 177, 1924; Phys. ZS. **24**, 475, 1923. — ²⁾ O. Hahn u. M. Rothenbach, Phys. ZS. **20**, 194, 1919.

$\cdot 10^{-15}$ Amp./g bei Rubidium. Die Härte dieser β -Strahlen errechnet sich aus den gemessenen¹⁾ Absorptionskoeffizienten:

$$\mu_{\text{Al}} = 30 \text{ bis } 70 \text{ cm}^{-1} \text{ für Kalium,}$$

$$\mu_{\text{Al}} = 150 \text{ bis } 600 \text{ cm}^{-1} \text{ für Rubidium.}$$

Der Charakter der Strahlung als β -Strahlung wurde von Bergwitz²⁾ durch Ablenkungsversuche für beide Elemente sichergestellt.

Folgender Tatbestand ließ dem Verfasser die Erklärung des Dunkelstromes mit Hilfe der β -Strahlung der Radioaktivität als unzulänglich erscheinen:

1. Der Dunkelstrom ist an allen Alkalien meßbar, die Radioaktivität nur an Kalium und Rubidium.

2. Der Dunkelstrom erreicht Stromstärken von 10^{-11} Amp., die β -Strahlung der Alkalien nur solche von 10^{-15} Amp.

3. Der Dunkelstrom tritt nur bei den reinen Alkalimetallen auf, die β -Strahlung als Folge des radioaktiven Zerfalles auch an den Salzen der Alkalien.

Die Prüfung der Frage, ob der Dunkelstrom der β -Strahlung gleichzusetzen ist, war leicht durch Messung des Dunkelstromes bei Änderung der Temperatur durchzuführen, da die β -Strahlung als Folgeerscheinung der Radioaktivität absolut temperaturunabhängig sein muß. Zeigt dabei der Dunkelstrom irgendwelche Temperaturabhängigkeit, so kann er nicht auf die Radioaktivität der Elemente zurückgeführt werden und muß eine andere Erklärung erhalten.

Messung des Dunkelstromes in Abhängigkeit von der Temperatur.

a) *Zellenherstellung.* Die Alkalimetalle Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium sollten in eine Glaszelle so eingebettet werden, daß sie leicht auf die Temperatur der flüssigen Luft wie auf die des kochenden Wassers gebracht werden konnten.

Außerdem sollten die Alkalien von dem Elektronenauffänger vollständig umschlossen werden, um bei möglichst niedriger Spannung (2 Volt) eine Sättigung des Elektronenstromes zu erhalten. Dadurch sollte eine Stoßionisation etwa vorhandener Gasreste in der Zelle (bei höheren Temperaturen Alkalidämpfe selbst) von seiten der Dunkelstromelektronen vermieden werden, da diese das Meßergebnis in unkontrollierbarer Weise durch die dabei entstehenden zusätzlichen Ionenströme beeinflusst hätte. Außerdem konnte das Auffinden einer Sättigungskurve des Dunkelstromes als

¹⁾ N. R. Campbell u. A. Wood, Proc. Cambridge **14**, 15, 1906; **14**, 211, 1907; **14**, 557, 1908; **15**, 11, 1909. W. D. Harkins u. W. G. Guy, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 628, 1925. — ²⁾ S. Fußnote 1 auf S. 63.

Beweisgrund gegen die radioaktive Herkunft gelten, da die radioaktiven Elektronen sich auf Grund ihrer hohen Durchdringungsfähigkeit (s. S. 64) von einem Feld von 2 Volt nicht beeinflussen lassen. So wurde der Untersuchungszelle die Form eines evakuierbaren Dewargefäßes gegeben, das innen zwei Silberniederschläge (s. Fig. 1) mit Pt-Durchschmelzungen

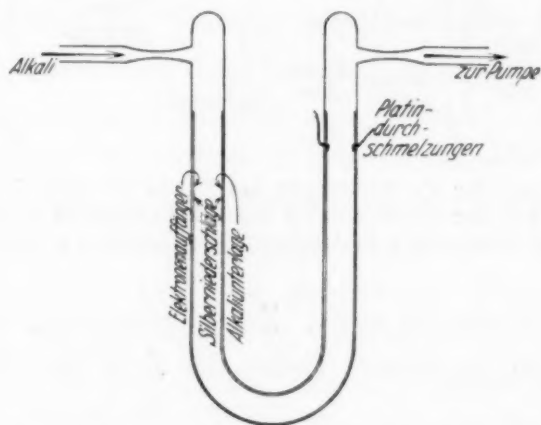


Fig. 1. Die Untersuchungszelle — in Form eines Dewargefäßes mit zwei Silberniederschlägen im Innern als Unterlage für das Alkalimetall und als Auffänger der Dunkelstromelektronen. Das unversilberte Glasstück zwischen den Niederschlägen dient als elektrisches Isolationsmaterial.

erhielt. Der eine (innere) Silberniederschlag diente als leitendes Unterlagematerial für die Alkalien und der andere als Elektronenauffänger. Das unversilberte Glasstück zwischen beiden sorgte für ihre elektrische Isolation gegeneinander.

Nach Evakuieren und mehrstündigem Ausheizen der Zelle bei 3000°C wurden die Alkalimetalle nach viermaliger Vordestillation in die Zelle eingedampft. Damit sich nur der innere Belag der Zelle mit Alkali beschlug, geschah das Eindampfen in einem großen Ofen (3000°C) bei dauernder Kühlung des Innenbelages mit fließendem Wasser (0°C). Die völlige Alkalifreiheit des äußeren Belages bestätigten die späteren Messungen, indem bei Polwechsel kein Rückstrom von der Auffängerschicht zur Alkalischicht zu bemerken war.

b) *Durchführung der Messungen.* Die Bestimmung des Dunkelstromes in Abhängigkeit von der Temperatur der Alkalien wurde als einfache Strommessung mit einem Lutz-Edelmann-Elektrometer in Verbindung mit quarzisierten Kondensatoren und Hochohmwiderständen (nach Krüger) durchgeführt. Die Schaltung kennzeichnet Fig. 2 im einzelnen. Nach Aufnahme einer Stromspannungscharakteristik (Fig. 3) wurde bei Sättigungsspannung der Dunkelstrom gemessen. Durch Polwechsel an der Zelle mit Hilfe der eingezeichneten Wippe (Fig. 2) gelang es, den Dunkelstrom von Isolationsströmen zu trennen.

Die Temperatur der Alkalimetalle wurde durch Badflüssigkeiten aus Thermostaten kontinuierlich erhöht, die Bestimmung der Temperatur

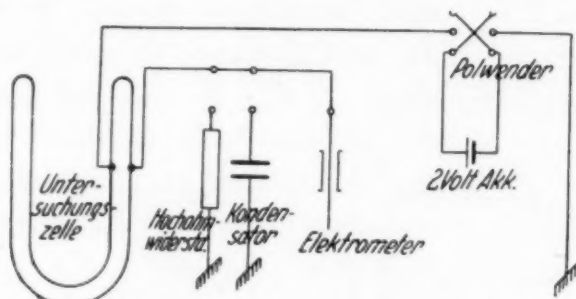


Fig. 2. Schaltskizze für die Messungen des Dunkelstromes. Die Wippe hatte den Zweck, den Pol der Stoßspannung am Alkalimetall zu wechseln, um den Dunkelstrom gegen Isolationsströme messen zu können.

geschah mit einem Thermoelement. Zur Kühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft wurde das innere Gefäß der Zelle mit dieser gefüllt. Die

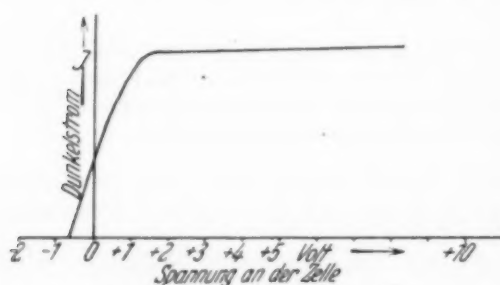


Fig. 3. Stromspannungscharakteristik für den Dunkelstrom in der Zelle der Fig. 1.

untere Meßgrenze [festgelegt durch die Kapazität (12 cm) und die Volt-empfindlichkeit (100 Skalenteile pro Volt)] des Elektrometers lag bei 10^{-15} Amp. Die in den Kurven der Fig. 4 unter 10^{-15} Amp. liegenden Meßpunkte sind geschätzt, die Kurven selbst wurden deshalb gestrichelt ausgeführt.

Es soll hervorgehoben werden, daß die Messungen des Dunkelstromes immer nur bis knapp über den Schmelzpunkt des jeweiligen Alkalimetalles

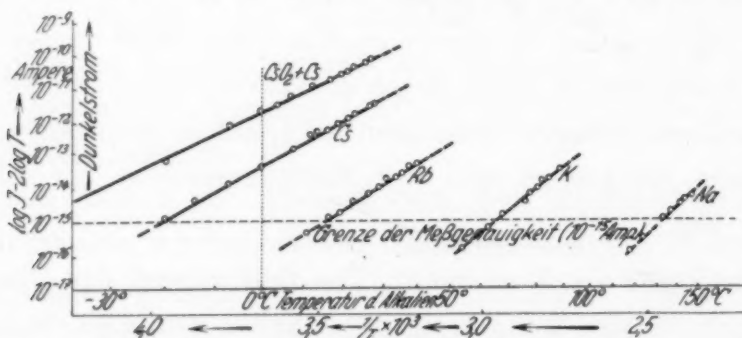


Fig. 4. Meßergebnisse. Die Kurven zeigen die Größe des Dunkelstromes in Abhängigkeit von der Temperatur der Alkalien. Auf der Abszisse ist die Funktion $1/T$, auf der Ordinate die Funktion $\log I - 2 \cdot \log T$ aufgetragen worden.

durchgeführt wurden. Dies geschah, um Alkalimetalldämpfe in der Zelle zu vermeiden, die sich sonst an der Auffängerschicht und dem Isolations- teil der Zelle niedergeschlagen und so die Messungen undurchführbar gestaltet hätten.

Diskussion der Ergebnisse.

Als Ergebnisse wurden gefunden:

1. Der Dunkelstrom in den Alkalizellen ist abhängig von der Temperatur. Bei Kühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft kann an keinem Alkalimetall ein Dunkelstrom gemessen werden. Bei Erhöhung der Temperatur wächst der Dunkelstrom nach einer e -Funktion, wie die Kurven der Fig. 4 durch ihre Geradlinigkeit zum Ausdruck bringen.

2. Die Größe des Dunkelstromes der einzelnen Alkalien bei gleicher Temperatur wächst vom Natrium über Kalium und Rubidium zum Cäsium, also in senkrechter Richtung ihrer Stellung im periodischen System (Fig. 4).

3. Der Dunkelstrom erreicht schon bei 2 Volt Stoßspannung einen Sättigungswert (Fig. 3). Alle drei gefundenen Eigenschaften verbieten eine Deutung des Dunkelstromes als radioaktive β -Strahlung, da nach dem Vorhergesagten die β -Strahlung von der Temperatur nicht abhängig sein kann, und der Dunkelstrom bei Kalium und Rubidium größer sein müßte als bei Natrium und Cäsium. Außerdem erscheint das Auftreten einer Sättigungskurve unvereinbar mit der hohen Durchdringungsfähigkeit der β -Strahlung.

Vielmehr liegt es nahe, den Dunkelstrom mit einer Erscheinung zu vergleichen, bei der ebenfalls

Elektronen ohne Belichtung aus der Oberfläche treten,

die Größe des Elektronenstromes nach einer e -Funktion mit der Temperatur wie mit der Lage des Metalles senkrecht im periodischen System (innerhalb derselben Reihe) wächst und

ein Sättigungsstrom erreicht werden kann.

Alle diese Eigenschaften zeigt der Glühelektronenstrom.

Die Vermutung, daß der in den Alkalizellen auftretende Dunkelstrom vielleicht mit einem Glühelektronenstrom verglichen werden könnte, wurde zuerst von Elster und Geitel¹⁾, später auch von der Richardson-Schule²⁾ ausgesprochen. Die Abhängigkeit des Glühelektronenstromes von der Temperatur des erwärmten Körpers und dessen Materialkonstanten gibt die Richardson-Gleichung wieder. Nach ihr ist der Glühelektronenstrom

$J_{GI} = A T^2 e^{-\frac{b}{kT}}$, worin A eine gaskinetisch gewonnene Konstante, T die absolute Temperatur, b die Austrittsarbeit der Elektronen aus der Oberfläche, k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Bei den geringen Temperaturen, bei denen beobachtet wurde, ändert der Faktor T^2 nicht die Gestalt der Kurve, kann also für unsere Diskussion vernachlässigt

¹⁾ J. Elster u. H. Geitel, Phys. ZS. **14**, 741, 1913. — ²⁾ H. F. A. Young, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 611, 1923.

werden, zumal er auch noch nicht experimentell bewiesen ist und von einigen Forschern durch \sqrt{T} ersetzt wird. Wesentlich ist die Temperaturabhängigkeit nach einer e -Funktion, wie sie sich auch in unseren Messungen des Dunkelstromes aufzeigt.

Wichtig für unsere Deutung des Dunkelstromes als Glühelatronenstrom erscheint noch die Austrittsarbeit (b) der Elektronen aus der Oberfläche. Gaskinetische und andere elektronentheoretische Betrachtungen lassen vermuten, daß diese Austrittsarbeit (b) energetisch gleich dem Lichtquant ($h\nu_0$) der langwelligen Grenze ($\lambda_0 = c/\nu_0$) bei der lichtelektrischen Elektronenauslösung zu setzen ist.

Die Richardson-Gleichung erhält nach Einsetzen des Wertes $h \cdot c/\lambda_0$ für b folgende Form:

$$J_{\text{Gl.}} = A T^2 e^{-\frac{h \cdot c}{\lambda_0 \cdot k \cdot T}}.$$

Unsere Ergebnisse gestatten aus dieser Gleichung die lichtelektrisch langwellige Grenze (λ_0) zu errechnen, da $J_{\text{Gl.}}$ und T gemessen wurden.

Eine nachträgliche lichtelektrische Bestimmung des jeweiligen λ_0 mit Hilfe einer lichtelektrischen Ausbeutekurve an denselben Zellen ließ die langwellige Grenze (λ_0) fast in derselben Größe auffinden [s. Tabelle 1¹⁾]. Die errechneten Werte für λ_0 besaßen immer einen ungefähr 10% höheren Wert als die lichtelektrisch gemessenen, doch war bei beiden, was für unsere Deutung wichtig ist, der Gang vom Natrium über Kalium und Rubidium zu Cäsium der gleiche. Die gute Übereinstimmung unserer Meßergebnisse mit den theoretisch für den Glühelatroneneffekt zu erwartenden Ab-

Tabelle 1.

Gegenüberstellung der Werte für λ_0 , die aus der Richardson-Gleichung unter Benutzung des Wertes: $A = 60,2$ und andererseits aus lichtelektrischen Ausbeutekurven experimentell gewonnen wurden.

Elemente	λ_0 glühelatronisch, aus der Richardson-Gleichung errechnet $A = 60,2$	λ_0 lichtelektrisch, lichtelektrisch gewonnen aus Ausbeutekurven
	$m\mu$	$m\mu$
Na	~ 700	~ 600
K	~ 850	~ 710
Rb	~ 1000	~ 815
Cs	~ 1150	~ 900

¹⁾ In den in Tabelle 1 wiedergegebenen Meßergebnissen nach weiteren Vergleichspunkten zwischen glühelatronischem und lichtelektrischem Effekt zu suchen (z. B. Bestimmung der Größe A in der Richardson-Gleichung), erscheint wegen des geringen benutzten Temperaturintervalls (max. 47° C) verfehlt. Wesentlich für diese Untersuchung ist lediglich das Anwachsen des Dunkelstromes mit der Temperatur.

hängigkeiten von der Temperatur und der lichtelektrischen langwelligen Grenze läßt uns die Deutung des Dunkelstromes als Glühelatronenstrom in der Tat als berechtigt erscheinen.

Zur weiteren Unterstützung dieser Anschauung wurden eine Magnesiumzelle und eine Cäsiumoxyd-Cäsium-Zelle untersucht. Während nach der lichtelektrisch gewonnenen langwelligen Grenze des Magnesiums bei 450 m μ ein meßbarer Dunkelstrom (10^{-15} Amp.) auf Grund der Richardson-Gleichung erst bei 300° C auftreten kann und auch erst bei dieser Temperatur gemessen wurde, konnte ein Dunkelstrom (10^{-14} Amp.) in der Cäsium-Oxydzelle schon bei — 50° C festgestellt werden. Dies entsprach wieder der Richardson-Gleichung und der lichtelektrischen langwelligen Grenze (an der Zelle selbst bestimmt zu 1250 m μ). Bei Zimmertemperatur besaß der Dunkelstrom in dieser Zelle die Größe von 10^{-11} Amp.

Der Verfasser glaubt, durch seine Versuche eine Deutung des in den Alkalizellen auftretenden Dunkelstromes als Glühelatronenstrom gegeben und damit auf Möglichkeiten hingewiesen zu haben, die den bei sensiblen Messungen störenden Dunkelstrom auszuschließen gestatten: je nach der Lage ihrer lichtelektrischen langwelligen Grenze müssen die Photozellen mehr oder weniger während der Messung gekühlt werden.

Mach unserer Anschauung müßten die Photozellen, um den Dunkelstrom in ihnen unter 10^{-15} Amp. zu halten,

bei hydrierter Kaliumfüllung ($\lambda_0 = 800$ m μ) auf	0° C,
„ Rubidiumfüllung ($\lambda_0 = 900$ „) „	0° C,
„ Cäsiumfüllung ($\lambda_0 = 1000$ „) „	— 30° C,
„ CsO ₂ —Cs-Füllung ($\lambda_0 = 1250$ „) „	— 50° C

gebracht werden.

Vielleicht bieten diese Ergebnisse auch die Möglichkeit, neue Glühelatronensender für technische Zwecke aufzufinden. Nachdem es bei der Entwicklung der Cäsiumzellen gelungen ist, das Cs in CsO₂ fest einzulagern, scheint die Anwendung solcher „Kunst“-Schichten für Glühelatronensender hier gegeben zu sein.

Die Untersuchungen gelangten im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin zur Ausführung. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Friedrich, gebührt für seine Unterstützung und seinen steten Rat geziemender Dank, ebenso der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften. Für besondere experimentelle Hilfe soll Herrn Werner Behrendt gedankt werden.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.)

**Bemerkung zu der Arbeit von L. Farkas und S. Levy:
„Messung der Intensitätsverteilung und Breite
von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls.“ II.**

Von **H. C. Burger** und **P. H. van Cittert** in Utrecht.

(Eingegangen am 25. Juni 1934.)

In der oben angezogenen Arbeit¹⁾ teilten die Verfasser Breitemessungen von Bandenlinien mit, ohne anzugeben, ob einem etwaigen Einfluß des Spektralapparats Rechnung getragen war. Wir glaubten, daß es möglich wäre, die von ihnen gefundenen Verbreiterungen auf einen Apparateinfluß zurückzuführen und teilten den Herren Farkas und Levy brieflich unsere Bedenken mit. Darauf schrieb uns Herr Levy:

„Mit Ihrer Bemerkung wegen der nötigen Korrektion bei der Bestimmung der wahren Linienbreite haben Sie natürlich ganz recht. Wir konnten aber die Korrektion nicht anbringen, weder graphisch, wie z. B. bei Ladenburg und Levy, ZS. f. Phys. **65**, 189, 1930, noch rechnerisch nach Ihrer Arbeit, ZS. f. Phys. **44**, weil uns der genaue Wert des effektiven Reflexionskoeffizienten unbekannt war.“

Wir veröffentlichten deshalb unsere Bemerkung²⁾. Jetzt aber teilen die Verfasser mit, daß sie nur der Kürze halber die Diskussion des Apparateinflusses fortgelassen hätten, und geben diese jetzt ausführlich an³⁾. Den Widerspruch zwischen der brieflichen Mitteilung und der zweiten Veröffentlichung vermögen wir nicht zu lösen. Weil aber die Herren Farkas und Levy einverstanden sind, daß bei Breitemessungen von Spektrallinien neben den „physikalischen“ Ursachen der Apparateinfluß eine Rolle spielen kann und deshalb nicht vergessen werden darf, ist eine weitere Diskussion überflüssig.

¹⁾ L. Farkas u. S. Levy, ZS. f. Phys. **84**, 195, 1933. — ²⁾ H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ebenda **87**, 545, 1934. — ³⁾ L. Farkas u. S. Levy, ebenda **89**, 256, 1934.

Untersuchungen an Ionisationskammern und Feststellung von Strahlen definierter kurzer Reichweite.

Von G. Dieck in Halle a. d. S.¹⁾.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1934.)

Es werden Ionisationskammern aus verschiedenen Materialien an Hand einer sehr umfangreichen Statistik von 250 000 Teilchen nach drei Gesichtspunkten hin untersucht: Der natürliche Gehalt des Kammermaterials an radioaktiven Substanzen, die zusätzliche Verseuchung und schließlich die von H. Ziegert vermutete Strahlung mit kleinen Ionenmengen. — Zunächst wird ein Verfahren angegeben, um die äußere radioaktive Verseuchung weitgehend zu verringern. Dann wird der Einfluß des Materials (Kammern aus verschiedenen Kupfersorten und aus Gold) auf die Größe und Zahl der Teilchen festgestellt. Endlich gelingt es, drei neue Strahlungen mit definierten Ionenmengen festzustellen, von denen zwei als α -Strahlen mit kurzer Reichweite (1,5 und 0,9 cm), die dritte aber als H-Strahlung gedeutet wird, als deren Ursache Neutronen angenommen werden, die aus dem umgebenden Panzer durch die Ultrastrahlung ausgelöst werden.

1. Einführung. Bei der Untersuchung von α -Strahlern oder bei Atomzertrümmerungsarbeiten ist die Genauigkeit der Ionisationsmessungen durch die radioaktive Verseuchung der Apparate begrenzt, in denen die zu untersuchende Strahlung wirksam wird. Es treten neben einer annähernd gleichmäßigen β - und γ -Ionisation größere, stoßartig verlaufende Ionisationsvorgänge auf, wie sie beim Durchgang von α -Strahlen oder H-Teilchen beobachtet werden. Diese fast unvermeidlichen Ionisationsvorgänge bringen in die Meßergebnisse ein starkes Unsicherheitsmoment, falls sie nicht geklärt sind. Arbeiten von G. Hoffmann^{2) 3)} und I. A. Bearden⁴⁾ und anderen stellten sich die Klärung dieser Frage zur Aufgabe, ohne jedoch zu einer endgültigen Lösung zu kommen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit dieser radioaktiven Verseuchung. Es wird die Verseuchung von Ionisationskammern mit Hilfe des Hoffmannschen Duanten-Elektrometers untersucht. Der leitende Gedankengang ist dabei folgender:

¹⁾ Siehe auch G. Dieck, Nachweis von zwei neuen α -Strahlern und einer neuen definierten Strahlung unbekannter Herkunft. Naturwissensch. **21**, 896, 1933, und Druckfehlerberichtigung dazu Naturwissensch. **22**, 16, 1934. —

²⁾ G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **25**, 177, 1924. — ³⁾ G. Hoffmann, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 435. — ⁴⁾ I. A. Bearden, Rev. Scient. Instr. **4**, 271, 1933.

Die Verseuchungsstrahlung wird nach ihrer Ionenmenge und der Zahl der wirksamen Verseuchungsteilchen analysiert. Dabei ergeben sich verschiedene Fragen:

1. Welches sind die Ursachen der radioaktiven Verseuchung?
2. Läßt sich mit irgendwelchen Methoden eine wesentliche Verringerung der Verseuchung erreichen?
3. Läßt sich über die Art der Verseuchung irgend etwas allgemein Gültiges sagen, oder ist sie nur das Produkt von Zufälligkeiten?

Zur Klärung dieser letzten Frage führt folgender Gedankengang:

- a) Da es sich hier um eine große Zahl zeitlich aufeinanderfolgender Einzeleffekte handelt, sind die folgenden Fragen nur statistisch zu beantworten.
- b) Bei welcher Kammer-spannung sind die Ionenmengen der gemessenen Einzeleffekte, Stoßgrößen genannt, reell, und wird für alle Stoßgrößen die Sättigung gleichzeitig erreicht?
- c) Werden die Stoßgrößen durch Änderung der Füllgase in der Kammer beeinflußt und in welchem Sinne?
- d) Liegen die die Ionenmenge verursachenden Strahlen mit ihrer ganzen Reichweite in der verwandten Ionisationskammer, oder ist ihre Reichweite größer?
- e) Weist die beobachtete Strahlung in einer Kammer aus demselben Baumaterial, aber von anderer Herkunft Gemeinsames auf?

A. Die Versuchsanordnung.

2. *Meßinstrument und Ionisationskammer.* Als Meßinstrument diente das Hoffmannsche Vakuumduantenelektrometer, das hier nur bis zu einer Empfindlichkeit von 10000 Quanten ausgenutzt werden konnte, wie in Abschnitt 6 gezeigt wird. Die stabile Bauart dieses Instruments gestattet es, die Ionisationskammer unmittelbar auf das Instrument aufzusetzen und so die denkbar kürzeste Verbindung dieser beiden Teile herzustellen, die außerdem noch gegen Störungen von außen her dadurch geschützt ist, daß die Verbindungsleitung in einem geerdeten und evakuierten Zwischenstück liegt. Die eigentliche Versuchsanordnung war eine Ionisationskammer der von H. Ziegert¹⁾ beschriebenen Bauweise: Ein Messingteller wurde durch eine darüber gesetzte Kupferhaube zu einer stabilen Druckbombe von 1,5 Liter Inhalt gestaltet. Ein Schlauchansatz in dem Teller und ein ebensolcher am oberen Teil der Haube gestattete bei Verwendung verschiedener Gase und Drucke einen Spülstrom durch die Bombe zu leiten. In dieser

¹⁾ H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928.

Druckbombe befand sich die eigentliche Ionisationskammer, die durch einen Kreisring aus Hartgummi von dem geerdeten Teller getrennt war. Die Kammer hatte die Gestalt einer Hohlkugel vom inneren Radius 3,9 cm. Die nähere Beschreibung der Kammern findet sich in den Abschnitten 8 bis 10. Die Kugel selbst war zugleich der Träger der Spannung, die die Ionenabscheidung bewirkte. In die Kugel ragte von unten her durch eine

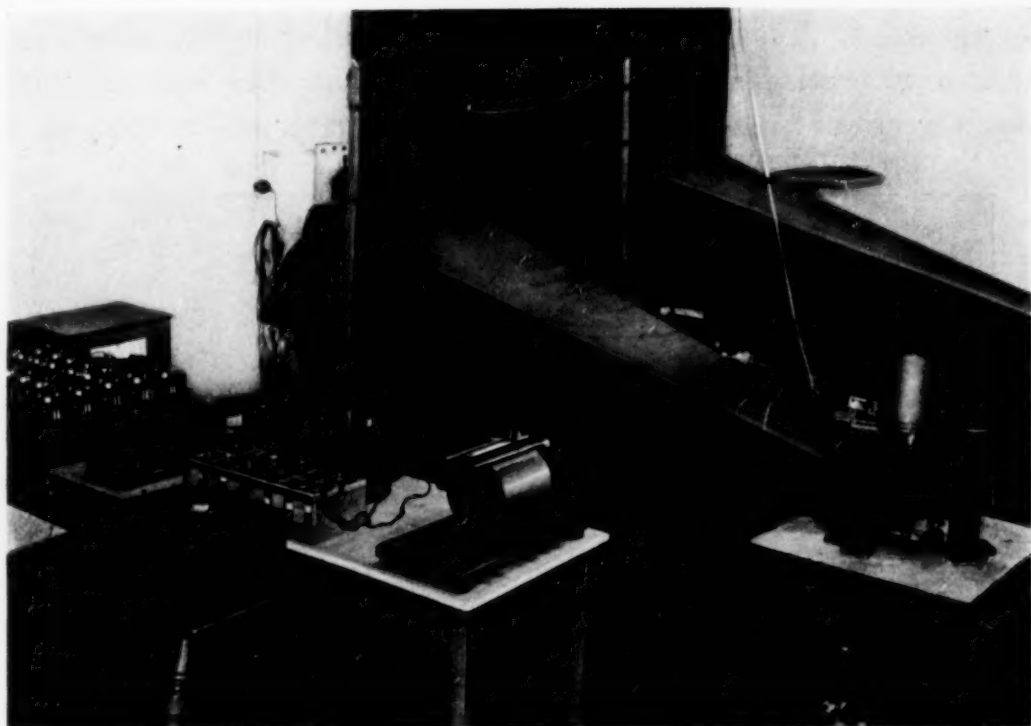


Fig. 1. Ansicht der Apparatur ohne Panzer.

Bohrung der Auffänger, der mit einer Bernsteinisolierung durch den Messingteller geführt und auf die beschriebene Weise mit dem System des Elektrometers verbunden war. Der Bernstein war durch eine geerdete Messingkappe abgedeckt, die so weit nach oben heraufgeführt war, daß der untere Teil der Kugel noch in sie hineinragte, der Auffänger also immer ein definiertes Potential in seiner Umgebung vorfand. In derselben Bohrung der Kugel mündete außerdem noch eine feine Glasdüse, die mit ihrem anderen Ende in den Schlauchansatz des Tellers eingekittet war. Die Durchführung der Kammerspannung durch den Teller geschah mittels eines Hartgummiisolators. Zur Reduzierung des Elektrometerganges infolge der Umgebungsstrahlung wurde die Bombe samt Elektrometer von einem auf allen Seiten mindestens 12 cm starken Panzer aus Eisen, Zink, Kupfer und Blei umgeben. Der im Kopf des Elektrometers eingebaute Influenzierungsring lag an dem Reiter einer Kompensationswalze (im Hintergrund von Fig. 2) der schon

mehrfach beschriebenen Bauart. Die Walze war von einem Glaskasten umgeben, um eine Verstaubung und damit unsichere Kontakte zu vermeiden, weil diese die Rauheit des konstanten Elektrometerganges vergrößerten. Der Walzenwiderstand betrug 530 Ohm, die Abweichung der einzelnen Windungen voneinander höchstens 2 pro Mille. Die Eichung des Elektrometers wurde nach der Influenzierungsmethode mit Hilfe einer 10 Ohm-Normale und eines 10 Ohm-Universalinstruments von Siemens & Halske vorgenommen, das nachher auch zur Bestimmung des Kompensationsstromes während der Messungen benutzt wurde. Die Bewegungen des Lichtzeigers wurden durch eine Registrierwalze mit zweistündigem Umlauf

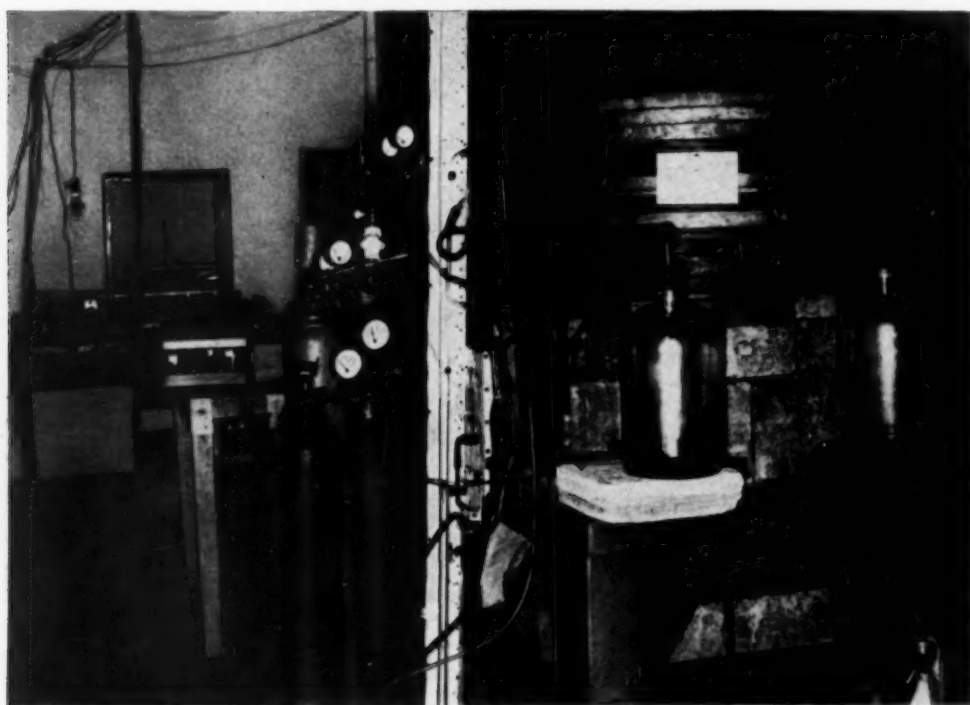


Fig. 2. Gesamtansicht der Apparatur.

bei einer nutzbaren Länge des Umfangs von 496 mm photographisch verfolgt. Auch die Eichung geschah zur Ausschaltung von Fehlern photographisch.

3. *Zusatzvorrichtung zur Druckregulierung* (Fig. 3). Aus im Abschnitt 5 zu erörternden Gründen mußte ein ständiger Gasstrom von 1,5 Liter pro Stunde durch die Bombe gehen. Andererseits waren aber Messungen bei Unterdruck nötig. Deshalb wurde eine Einrichtung benutzt, die gestattete, trotz dieses ständigen Gasstromes einen konstanten Unterdruck zu halten. Die Druckflasche *a* ließ mittels eines Reduzierventils *b* durch einen kurzen Druckschlauch auf eine Kapillare *c* einen Überdruck wirken, so daß die

Gefahr eines unbemerkten Zutritts der Außenluft nicht bestand. Jenseits der Kapillare war die Meßbombe *d* angeschlossen. Nach Austritt des Gases aus dieser Bombe sorgten ein T-Stück und Glasleitungen mit größerer lichter Weite dafür, daß das hier angeschlossene Quecksilbermanometer *e* (in der Mitte von Fig. 2 sichtbar) den statischen und nicht den Strömungsunterdruck anzeigte. Auf der anderen Seite des T-Stückes führte ebenfalls ein stärkeres Glasrohr zu einer Glasflasche *f* (in Fig. 2 links) von etwa 5 Liter Inhalt. Diese Flasche sollte das Volumen der Bombe vergrößern, um etwa doch auftretende Druckschwankungen weniger wirksam zu machen. Von hier aus ging es dann durch eine weitere Kapillare *g* und einen Glashahn *h* in die Flasche *i* (Fig. 2, Mitte), die als Puffergefäß zwischen der Apparatur und der Ölluftpumpe diente. In diesem Gefäß tauchte das von dem Glashahn *h* kommende Rohr mit seiner ausgezogenen Spitze in Vakuumpumpenöl, so daß man den Gasstrom beobachten konnte. Die Arbeitsweise war die, daß man zur Grobeinstellung der Strömungsgeschwindigkeit die Kapillare *c* entsprechend einfallen ließ. Mit Hilfe des

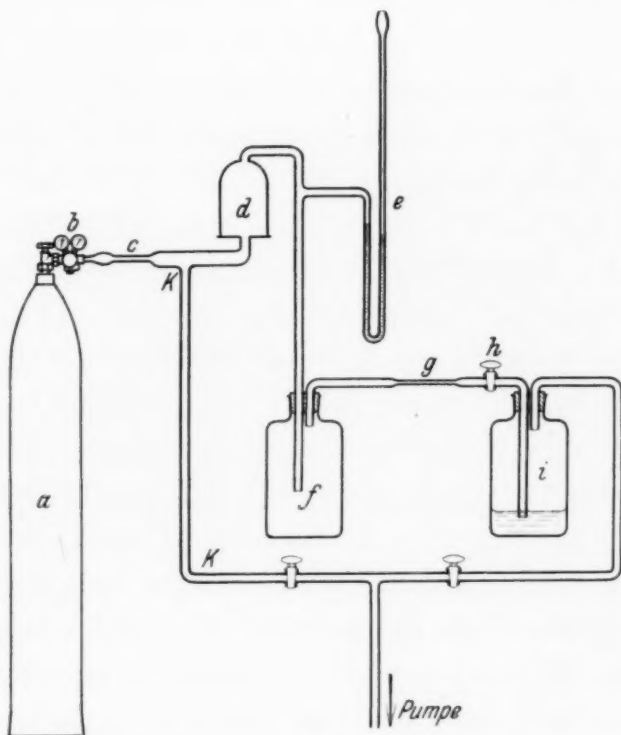


Fig. 3. Skizze der Unterdruckeinrichtung.

Hahns *h* und des Reduzier-ventils *b* wurde dann die Stärke des Stromes auf 1,5 Liter pro Stunde — erkennbar an den aufsteigenden Gasblasen in der Flasche *i* — so einreguliert, daß in der Meßbombe der erforderliche Unterdruck erhalten blieb.

Um das Eindringen von Außenluft in die unter Unterdruck stehenden Apparaturteile zu verhindern, wurden sämtliche Verbindungen mit Schellack oder Pizein gedichtet.

B. Die radioaktive Verseuchung von Ionisationskammern.

4. Der Einfluß des Kammermaterials. Durch den Gehalt der Atmosphären an fein verteilten radioaktiven Substanzen, vor allem aber durch den Emanationsgehalt der Luft und ihrer sich überall niederschlagenden

Folgeprodukte werden alle Gegenstände mehr oder weniger stark verseucht. Für den Grad der Verseuchung eines bestimmten Materials sind zwei Faktoren maßgebend:

- a) Die Oberfläche des Materials.
- b) Die Vorgeschichte des Materials.

4a. Die Oberfläche des Materials. Unter der Voraussetzung eines gleichmäßig verseuchenden Einflusses, z. B. bei gleich langer Exposition in derselben verseuchenden Luft, ist nach den bisherigen Erfahrungen die Verseuchung eines Materials um so geringer, je glatter die natürliche Oberfläche des Materials ist. So ist die Verseuchung von Walzstahl geringer als die von Kupfer, dessen Oberfläche infolge seiner Weichheit unregelmäßiger ist; deshalb zeigt auch Zinn einen noch höheren Verseuchungsgrad. So sind wohl die Messungen von Bearden (a. a. O.) zu deuten. Die gleiche Erklärung läßt der Vergleich der Messungen an Glas von G. Hoffmann¹⁾ und Bearden zu. G. Hoffmann bekommt nur 0,09 Teilchen/cm²/h, während Bearden 0,16/cm²/h erhält. Der Unterschied wird hervorgerufen durch Beardens Behandlung des Glases mit Flußsäure, wodurch die Oberfläche aufgeraut wird. Noch deutlicher wird das durch die Untersuchung einer berußten Kammer, die im hiesigen Institut außerordentlich hohe Verseuchung ergab. Dieselbe Erfahrung machte auch Bearden, der 3 Teilchen pro cm²/h angibt. Damit ist auch das Mißlingen des Versuchs, einen geringen Verseuchungsgrad durch Abätzen mit Säuren noch stärker zu drücken, erklärt. Denn dadurch wird die Oberfläche nur noch mehr aufgeraut, und die Möglichkeit einer Verseuchung während der Behandlung bis zum Zusammensetzen der Kammer ist erst recht gegeben. Nur bei vorheriger starker Verseuchung half das Abätzen bis zu einem gewissen Grad. Das Ausglühen war nur bei stärkeren Metallstücken zweckmäßig, da bei Blechkammern die Oberfläche leicht Risse bekommt. War das aber erst einmal geschehen, so war jeder weitere Versuch einer Entseuchung zwecklos. Es half dann nur noch das Auswechseln des betreffenden Wandstückes gegen ein anderes.

4b. Die Vorgeschichte des Materials. Die Verschiedenartigkeit der Verseuchung desselben Materials ist von seiner Vorgeschichte abhängig. Hat das Material längere Zeit an der Luft gestanden, so steigt die Verseuchung stark an. Das gilt sowohl für das Kammermaterial selbst, als auch für die Putzmittel, mit denen eine Kammer bearbeitet wird. Wird z. B. nach dem

¹⁾ G. Hoffmann, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 435.

Abdrehen einer Kammerwand diese noch mit Kreide poliert oder mit Sandpapier abgerieben, so kann man sicher mit einer höheren Verseuchung als vorher rechnen, falls das Putzmaterial nicht ausnahmsweise bis zur Benutzung durch eine Verpackung vor verseuchenden Einflüssen der Luft geschützt war. Dasselbe gilt für den zu dieser Arbeit als Putzmaterial verwandten „Globus-Putzextrakt“ (vgl. Abschnitt 5). Nur eine Dose mit sehr fest schließendem Deckel bot Gewähr, daß ihr Inhalt nach seiner Herstellung nicht mit der Luft in Berührung gekommen war. Wollte man den Inhalt einer schon benutzten Dose zum zweitenmal verwenden, so führte das stets zu einem Mißerfolg, da der Putzextrakt durch den Luftzutritt während der ersten Benutzung schon zu stark verseucht wurde. Eine ähnliche Erfahrung machte ja auch Bearden mit einer schon angebrauchten Flasche Zeichentinte im Gegensatz zu einer frischen Flasche. Auch Säuren, die längere Zeit bei dem Händler in einem großen Behälter gestanden haben, der zum Einzelverkauf oft geöffnet wird, sind meist schon verseucht. Weiterhin wird fast immer das elektrolytische Niederschlagen eines Materials einen unerwünschten Verseuchungsgrad liefern, da ja die Lösungen längere Zeit mit der Luft, und zwar mit der fast stets höher verseuchten Zimmerluft unserer Institute in Berührung stehen. Wie weit die Verseuchung der Zimmerluft gehen kann, zeigte eine Messung in dem Zimmer, in dem die vorliegenden Messungen anfangs vorgenommen wurden: Infolge einer geringfügigen Undichtigkeit der Bombe saugte die Pumpe nur wenige Stunden hindurch eine kleine Menge Zimmerluft durch die Kammer. Das genügte schon, um die Verseuchung, die ursprünglich für die gesamte Kammeroberfläche von 192 cm^2 20 Teilchen pro Stunde betrug, auf eine mit der benutzten Apparatur nicht mehr sauber meßbare Zahl, nämlich auf über 200 Teilchen pro Stunde, schnellen zu lassen. Ein starker Gasstrom ließ dann zwar den Wert wieder erheblich sinken, doch nicht unter 80 Teilchen pro Stunde und Oberfläche. Erst das in Abschnitt 5 beschriebene Verfahren ergab wieder etwa 30 Teilchen pro Stunde. Der Ausgangswert konnte aber nicht wieder erreicht werden. Das stimmt mit den Erfahrungen von Bearden überein, der dasselbe an Stahl beobachtete. Verfasser mußte diesen Vorgang aber an Kupferkammern mehrfach feststellen, so daß die Vermutung Beardens, daß Stahl damit eine Besonderheit zeigt, nicht zutreffend ist. Der Grund wird darin zu suchen sein, daß man mit jedem Putzverfahren die Kammer immer nur oberflächlich reinigen kann, tiefere Poren in der Kammerwand aber nicht erreicht. Es hilft dann nur das Schaffen einer völlig neuen Oberfläche durch erneutes Abdrehen der Kammer, wobei sich allerdings die Kammerdimensionen ändern.

5. *Ein bewährtes Entseuchungsverfahren.* Für die vorliegende Arbeit war es erforderlich, über Monate hinweg in der Ionisationskammer denselben Verseuchungsgrad zu halten. Dazu wurde folgendes Verfahren benutzt: Die Bombe wurde prinzipiell nur außerhalb des Instituts geöffnet, meist in dem am Institut liegenden Garten oder auf dem Dach des Hauses. Ein Unterschied infolge der Beschaffenheit des Gartenbodens und der Luft ließ sich nicht feststellen. Das Entseuchen der Kammer gelang, wenn der Erdboden trocken war oder nach mehrtägigem Regen. Auch seit einigen

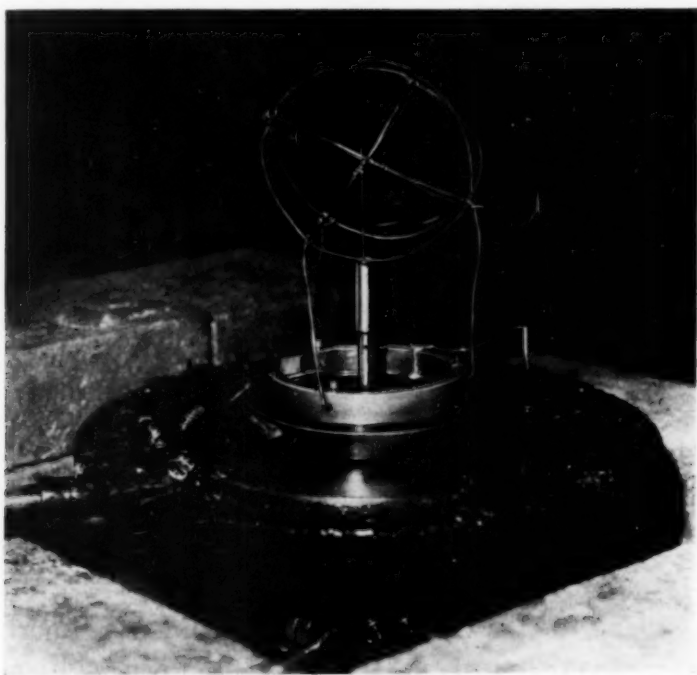


Fig. 4. Die Kupferdrahtkammer.

Tagen hartgefrorener Boden ohne Schneedecke gab keine Veränderung. Das zum Putzen und Zusammensetzen nötige Werkzeug wurde zu anderen Zwecken nicht benutzt, in einem ständig geschlossenen Kasten aufbewahrt, vor Gebrauch ausgeglüht und in frischem Spiritus abgeschreckt. Während des Putzens und Zusammensetzens der Kammer, das immer etwa 2 Stunden dauerte, wurden die Hände mehrmals unter Verwendung von viel Seife gewaschen, um die an einer Stelle heruntergeriebenen aktiven Substanzen nicht auf andere Kammerteile zu übertragen. Zum Putzen wurde chemisch reiner Verbandmull benutzt, der — in einzelne kleine Stücke zerschnitten — immer nach wenigen Augenblicken erneuert werden konnte. Als Putzmittel diente „Globus-Putzextrakt“, eine Paste der Chemischen Fabriken Fritz Schulz jun., Leipzig¹⁾. Andere Putzmittel wurden nicht versucht, da sich

¹⁾ Der Firma Fritz Schulz jun., A.-G., Leipzig, Chemische Fabriken, sei in diesem Zusammenhang für ihre freundlichen Auskünfte gedankt, vor allem aber

der gewünschte Erfolg schon bei diesem Mittel einstellte. Daß der Effekt überhaupt auftritt, ist an sich nicht vorauszusetzen, da ja infolge seiner Zusammensetzung jeder Putzextrakt radioaktiv völlig undefiniert ist. Die radioaktive Beimengung, die nach dem beobachteten Effekt äußerst gering sein muß, kann nur rein zufällig so niedrig sein.

Die entseuchende Wirkung dieses und anderer pastenartiger Putzmittel kommt wohl dadurch zustande, daß die Poren in den Kammerwänden, die nach Abschnitt 4a als Hauptträger der Verseuchung anzusprechen sind, durch die Paste verschlossen werden, so daß die ausgesandten α -Teilchen so weit abgebremst werden, daß ihre Restionisation unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze der Meßanordnung liegt. Wenigstens scheint eine bei Unterdruck aufgenommene Kurve darauf hinzudeuten. Kurve 12 in Fig. 10 wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie Kurve 10 aufgenommen, nur war statt des Normaldrucks der Kammerdruck für Kurve 12 auf 570 mm Hg reduziert. Das Ergebnis war eine völlig abweichende Stoßverteilung. Dieselbe Beobachtung wurde an einer anderen Meßreihe gemacht, bei der mit CO_2 und mit N_2 in 48 stündigem Wechsel gearbeitet wurde, um etwaige Veränderungen in der Zusammensetzung der Verseuchung während der Meßdauer von 14 Tagen zu eliminieren. Bei jedem Gaswechsel wurde die Kammer evakuiert, um das vorhergehende Füllgas einwandfrei zu entfernen. Die Registrierungen ergaben aber eine von allen früheren Kurven abweichende Stoßverteilung bei Übereinstimmung miteinander. Die Erklärung für diese Abweichungen ist wohl darin zu suchen, daß von den Lufteinschlüssen in den Poren die abbremsende Putzpomadeschicht mehr oder weniger stark durch das Auspumpen herausgedrückt wurde und die aus den Poren ausgesandten α -Teilchen somit in völlig undefinierbarer Weise in der Ionisationskammer wirksam wurden. Deshalb wurde beim Putzen kein Wert auf die vielfach empfohlene Hochglanzpolitur der Kammerwände gelegt, sondern vielmehr eine starke Schicht Putzpomade aufgetragen, die dann nur so weit wieder heruntergerieben wurde, bis der Verbandmullappen nicht mehr von ihr gefärbt wurde. Späterhin wurde das Putzen überhaupt unterlassen und dafür die wirksame Metalloberfläche durch die Verwendung der kürzlich von Bearden (a. a. O.) erwähnten, von G. Hoffmann zuerst angegebenen¹⁾ und im großen Maßstab²⁾ gebrauchten Drahtkäfige als Ionisationskammern

für die kostenlose Überlassung von kleinen Dosen ihres Putzextrakts, so daß die Garantie bestand, daß dieser nach der Herstellung nicht mehr unnötig mit der Luft in Berührung kam und verseucht wurde.

¹⁾ G. Hoffmann, Ann. d. Phys. (4) **62**, 738, 1920. — ²⁾ G. Hoffmann, Gerlands Beitr. z. Geophys. **20**, 12, 1928.

herabgesetzt (vgl. Abschnitt 9, 10 und Fig. 4). Als wesentlich stellte sich ferner heraus, daß nicht nur die Ionisationskammer selbst, sondern auch die sie umgebende Bombe möglichst weitgehend entseucht wurde. Andernfalls stieg die Verseuchung der Kammer bald wieder an. Sehr wichtig war vor allem die Führung des Gasstromes innerhalb der Bombe. Erst durch die unmittelbar Einleitung des frischen Gasstromes in die Kammer, ohne vorher den umgebenden Bombenraum zu berühren, wurde eine Konstanz der Verseuchung bis zu 6 Wochen erreicht.

Bei der Einstellung des Gasstromes erwies es sich als günstig, seine Größe so zu wählen, daß der Inhalt der Bombe etwa in einer Stunde erneuert wurde. Ein geringerer Strom ließ die Verseuchung ansteigen. Zu beachten war auch die Sauberkeit der Zuleitungen für die Spülgase. Da es sich herausstellte, daß auch noch nicht benutzter Gummi sehr oft stark aktiv sein kann, wurden nur an unbedingt nötigen Stellen möglichst kurze Druckschlauchstücke von wenigen Zentimeter Länge verwandt und auch diese erst vorher sorgfältig mit Alkohol ausgespült. Alle übrigen Zuleitungen bestanden aus Glasrohr, das vorher mit HNO_3 und Alkohol gereinigt wurde.

Unter Berücksichtigung aller dieser Maßregeln gelang es, die Verseuchung ganz erheblich herabzudrücken und vor allem auf einem sehr niedrigen Wert längere Zeit zu halten. Der niedrigste überhaupt erreichte Wert ließ sich leider nur über 10 Stunden konstant erhalten. Später stieg er dann langsam an. Er betrug 10,2 Teilchen pro Stunde in einer Kugel von 192 cm^2 Oberfläche. Das entspricht einem Wert von 0,053 Teilchen pro cm^2/h und kommt dem Wert von Bearden (a. a. O.) von 0,05 Teilchen pro cm^2/h für *Messing* sehr nahe, während er den Wert für *Kupfer* von 0,08 Teilchen/ cm^2/h bei Bearden fast um zwei Drittel unterschreitet. Auch H. Ziegert (a. a. O.) erreichte 0,06 Teilchen/ cm^2/h . Ein Vergleich beider Messungen ist möglich, obwohl die von Bearden in N_2 , die in dieser Arbeit aber in CO_2 vorgenommen wurde, da sowohl Bearden wie auch Verfasser keinen merkbaren Unterschied in der Teilchenzahl beider Gase außerhalb der statistischen Schwankung feststellen konnten. Der niedrigste über drei Wochen gehaltene Wert war 15,8 Teilchen pro Stunde aus der Gesamtkammer, d. h. 0,08 Teilchen/ cm^2/h , also dem Wert von Bearden entsprechend.

C. Die Messungen.

6. *Empfindlichkeit der Apparatur und Auswertung der Registrierungen.* Bei allen Registrierungen wurde eine Empfindlichkeit von etwa 10000 Elementarquanten pro 1 mm auf der Registrierwalze benutzt. Eine größere

Empfindlichkeit war deshalb nicht anwendbar, weil dadurch die Ausschläge des Elektrometerzeigers so groß geworden wären, daß infolgedessen der notwendige Schwankungsbereich des Lichtzeigers, der durch die Ausschläge einerseits und die Kompensation andererseits bedingt ist, bei längerer Registrierung viel größer als die Breite des photographischen Registrierpapiers geworden wäre. Somit hätte die Apparatur einen großen Teil der gemessenen Stöße gar nicht registrieren können. Auch so machte sich schon bei den späteren Messungen mit stärkerer Verseuchung (etwa 100 Teilchen pro Stunde und Kammeroberfläche) Tag und Nacht ein ständiges Nachregulieren des Kompensationsstromes nötig, um die Differenz zwischen auftretenden und registrierten Effekten möglichst klein zu halten. Denn nach Abschnitt 7 waren für eine einzelne Stoßgrößenverteilungskurve etwa 4000 bis 5000 einzelne Stöße erforderlich. Deshalb mußten die Pausen zwischen den einzelnen Störungen in der Verseuchung möglichst ausgenutzt werden. Im ganzen wurden nach den Forderungen des Abschnittes 7 etwa 250000 einzelne Teilchen registriert, von denen als brauchbar nur solche Kurven ausgewählt wurden, die ohne Pausen und Störungen an demselben Kammermaterial unter sämtlichen notwendigen Variationen von Spannung, Druck und Gasart aufgenommen werden konnten.

7. *Einfluß des Umfangs der Statistik auf ihre Genauigkeit.* Wie H. Ziegert (a. a. O.) erwähnt, sind drei Forderungen zu erfüllen, falls eine Statistik Anspruch auf Genauigkeit erheben will.

1. Das Beobachtungsmaterial soll möglichst umfangreich sein.
2. Die Einordnung in Größenklassen nach Ionenmengen hat folgendermaßen zu erfolgen:
 - a) Es ist die Bildung möglichst kleiner Klassen zu erstreben.
 - b) Eine möglichst hohe Besetzung der Einzelklassen bei Bildung vieler Klassen ist erforderlich.
3. Die verwandten Stoßlängen müssen objektiv bekannt sein.

Zu 1. Die in dieser Arbeit veröffentlichten Kurven enthalten ein ausgesuchtes (Abschnitt 6) Material von rund 90000 Teilchen. Zu jeder der Kurven wurden — soweit nicht anderes angegeben — mindestens 4000 Einzeleffekte registriert.

Zu 2. Die Gruppeneinteilung nimmt man am besten so vor, daß man als Einheit der Gruppe 1mm Ausschlag auf der Registrierung wählt. Ein kleinerer Maßstab¹⁾ ist kaum anwendbar, da der Untergrund der unvermeidlichen β - und γ -Ionisation eine größere Genauigkeit der Auswertung

¹⁾ H. Ziegert, a. a. O.

nicht zuläßt. Auch läßt die Einteilung in Gruppen kleineren Umfangs die wirklich vorhandenen Erscheinungen in einer Fülle unbestimmter Einzelheiten vergehen. Es wurde darauf geachtet, daß jede der zur Diskussion stehenden Größenklassen nicht unter 100, meistens sogar gegen 200 Einzeleffekte umfaßte.

Zu 3. Eine nahezu objektive Messung der Stoßgrößen ist durch eine schon mehrfach beschriebene¹⁾ Spezialmeßmaschine gegeben. Diese Maschine gestattet zwar eine Meßgenauigkeit von $\frac{1}{10}$ mm. Doch ist zu berücksichtigen (vgl. Abschnitt 7 zu 2), daß die Registrierungen die Ausnutzung dieser Genauigkeit gar nicht zulassen. Die Ausmessung geschieht

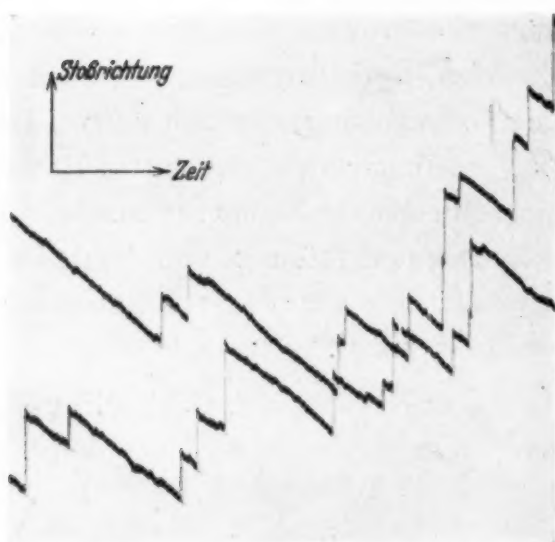


Fig. 5. Ein Registrierstreifen mit eingezeichneten Auswertungstangenten.

in der Weise, daß man von einer gedachten Tangente an den unteren Rand der durch den normalen Elektrometergang auf dem Papier hervorgerufenen Schwärzung vor dem zu messenden Stoß bis zu einer ebensolchen Tangente nach dem Stoß mißt (vgl. Fig. 5). Auf diese Weise berücksichtigt man gleichzeitig den Elektrometergang während der Einstellzeit (12 Sekunden) des Elektrometers, der bei stärkerer Verseuchung recht hoch sein kann. Zu beachten ist bei diesen Auswertungen noch die

Gefahr, kleine Teilchen zu kurz, große aber zu lang zu messen, die sich jedoch bei einiger Vorsicht umgehen läßt.

Theoretisch ist sehr schwer etwas über den Einfluß des Umfangs der Statistik auszusagen, da abgesehen von der statistischen Schwankung der Teilchengröße noch ein unbekannter Fehler beim Ausmessen der einzelnen Teilchen durch die unvermeidliche Rauigkeit des normalen Ganges der Registrierung infolge der β - und γ -Ionisation hinzukommt.

Um trotzdem ein sicheres Bild von der Genauigkeit einer Statistik dieser Art zu erhalten, wurden zwei Meßreihen mit verschieden starker Verseuchung durchgeführt. In Fig. 6 findet sich eine fortlaufende Statistik bis zu 3000 Teilchen bei einer durchschnittlichen Verseuchung von

¹⁾ Zuerst G. Hoffmann, Phys. ZS. 28, 729, 1927.

0,082 Teilchen/cm²/h. Kurve 1 zeigt eine Statistik über 550 Teilchen. Auffällig ist der scheinbar recht ruhige Verlauf der Kurve, der auf eine ausreichende Statistik hinzudeuten scheint. Und doch sind die ausgeprägten Maxima

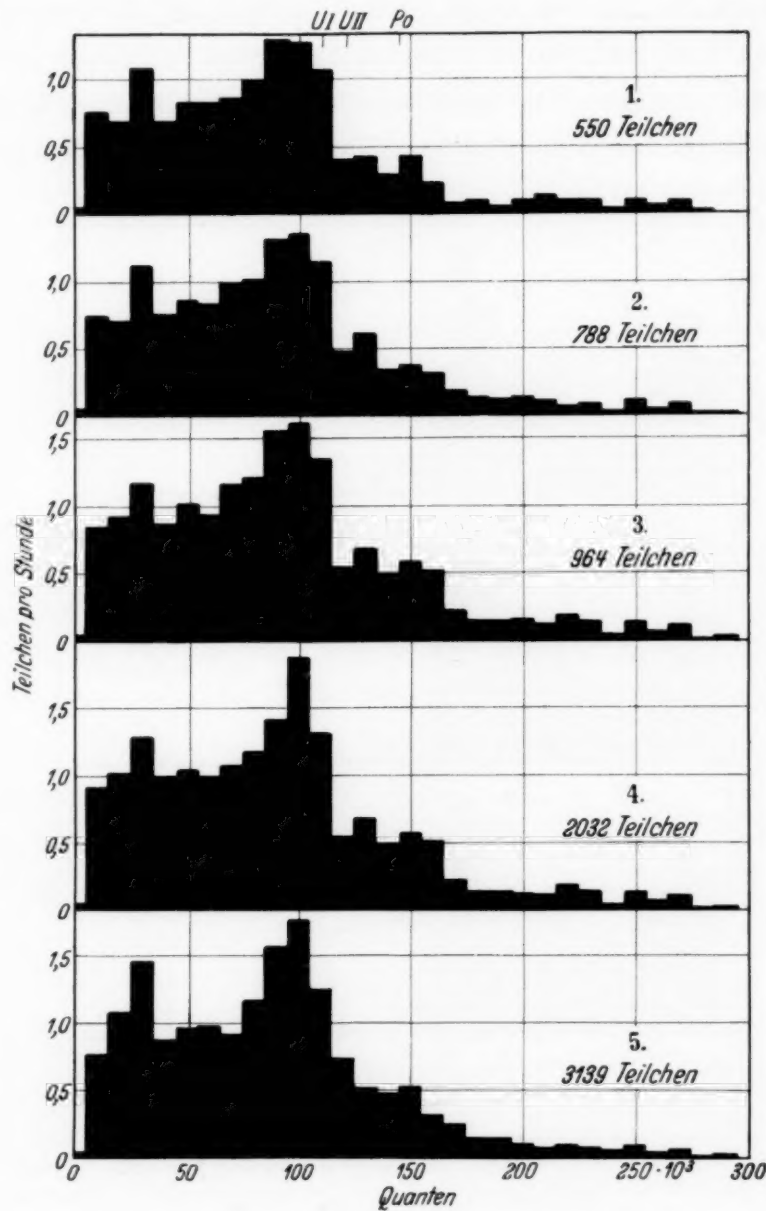


Fig. 6.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.	Gesamtteilchenzahl
1	Cu-Blech	50	C O ₂	760	13,1	550
2	"	50	C O ₂	760	14,0	788
3	"	50	C O ₂	760	16,9	964
4	"	50	C O ₂	760	17,1	2032
5	"	50	C O ₂	760	15,8	3139

bei 15000 und bei 135000 Quanten nicht reell, wie man an der endgültigen Kurve 5 mit 3139 Teilchen erkennt. Ebenso verschiebt sich das Maximum bei 95000 Quanten bei umfangreicher Statistik. Auch eine Statistik über

788 (Kurve 2) und 954 Teilchen (Kurve 3) ist noch nicht ausreichend, um selbst bei so geringer Verseuchung ein sicheres Bild von der Stoßgrößenverteilung zu liefern. Im Gegenteil: Die Kurven wurden immer unruhiger; es treten bei 55000 und bei 75000 Ionen Maxima auf, die nachher wieder verschwinden. Erst bei 2032 Teilchen (Kurve 4) erhält die Statistik nahezu ihr endgültiges Aussehen, das dann bei 3139 Teilchen (Kurve 5) völlig ausgeglichen erscheint. In ihrem ruhigen Verlauf hat diese umfangreiche Statistik

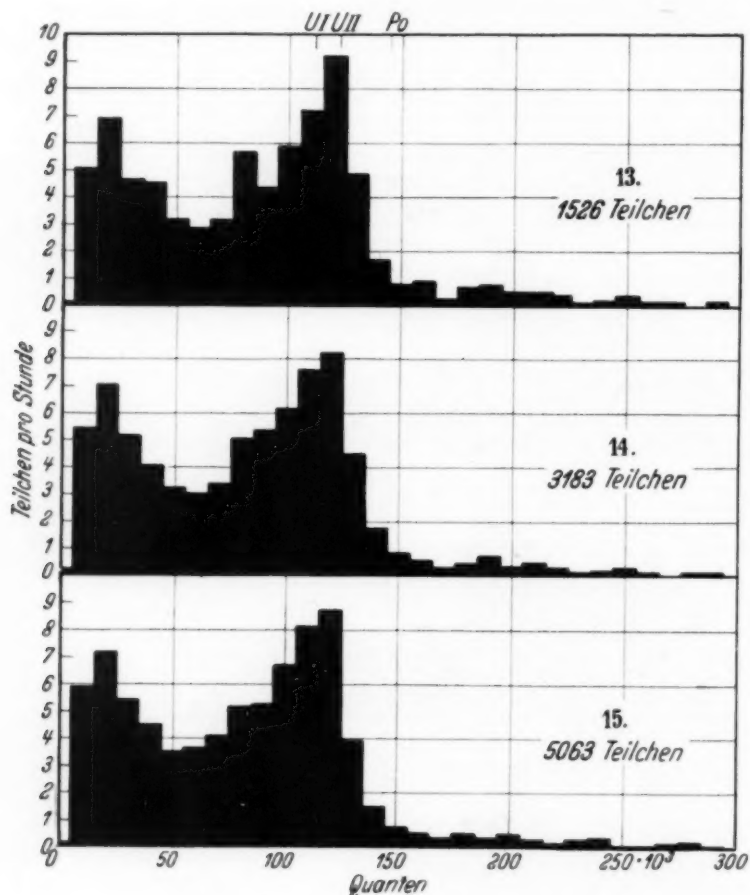


Fig. 7.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.	Gesamtteilchenzahl
13	Au-Draht	600	N ₂	760	75,2	1526
14	"	600	N ₂	760	77,1	3183
15	"	600	N ₂	760	77,1	5063

eine auffällige Ähnlichkeit mit der geringsten Teilchenzahl, so daß man leicht verleitet werden kann, schon Kurve 1 als sicher anzusehen.

Fig. 7 gibt weiterhin eine Untersuchung über dieselbe Frage bei hoher stündlicher Teilchenzahl wieder, wie sie bei den späteren Messungen auftrat. Hier zeigt sich, daß bei 0,40 Teilchen/cm²/h eine wesentlich höhere Gesamtteilchenzahl erforderlich ist. Kurve 13 umfaßt 1526 Teilchen und zeigt

trotzdem später verschwindende scharfe Maxima bei 45000 und bei 85000 Ionen. Kurve 14 mit 3183 Stößen ist schon wesentlich ruhiger und weist fast den Verlauf der Kurve 15 mit 5063 Teilchen auf. Aus diesen Gründen wurden für die Kurven dieser Arbeit stets mindestens 4000 Teilchen registriert, so daß mit Sicherheit der statistische und der Ausmeßfehler in der Verteilung der Stoßgrößen als gering anzusehen ist.

8. *Registrierungen an einer Kammer aus Kupferblech.* Als Kammer wurden Quadranten aus Kupferblech zusammengesetzt, die schon H. Ziegert (a. a. O.) benutzt hatte. Da eine äußerliche Unterscheidung der damaligen Kupferarten I und II nicht mehr möglich war, wurde nach und nach mit allen Quadranten registriert. Ein verschiedenes Verhalten war nicht festzustellen, wie ja auch H. Ziegert eine „analoge Verteilung“ beschreibt. Als Auffänger wurde für diese Kammer handelsüblicher Kupferdraht eingebaut.

a) *Spannungsabhängigkeit der Maxima.* Zuerst galt es, die Frage zu klären, ob sich die beobachteten Teilchen der einzelnen Gruppen bei Spannungsänderung an der Kammer gleichmäßig verhielten. Zu diesem Zweck wurde die Kurve 5 in Fig. 8 mit 50 Volt registriert, dann folgte die Kurve 6 mit 852 Volt und schließlich Kurve 7 mit 1220 Volt, und zwar sämtlich bei 760 mm Hg in CO_2 . Dabei ergab sich folgendes:

In Kurve 5 erscheint bei 105000 Ionen ein Maximum, das sich in Kurve 6 nach 135000 Ionen und in Kurve 7 nach 145000 Ionen verschiebt¹⁾. Die Differenz zwischen Kurve 5 und Kurve 7 beträgt 40000 Ionen. Das 3,6 fache dieser Differenz ergibt rund 145000 Ionen. Das Maximum 105000 in Kurve 7 ist in Kurve 6 auf 95000 Quanten zurückgegangen, in Kurve 5 aber verschwunden. Genau so ist das Maximum bei 65000 Ionen in Kurve 7 nach 55000 in Kurve 6 verschoben, in Kurve 5 aber ebenfalls nicht sofort zu erkennen. Eine Erklärung dafür gibt neben anderen M. Mäder²⁾. Dort errechnet sich das Verhältnis der Ionenmengen von α -Strahlen in CO_2 bei 760 mm Hg in Abhängigkeit von der Spannung

$$\frac{I_{1000}}{I_{1000} - I_{50}} = 3,2.$$

Diesem Wert entspricht der genannte Faktor 3,6 ungefähr. Genauere Angaben lassen sich nicht machen, da die Sättigung bei 1000 Volt ja nahezu erreicht ist. Legt man diese Zahl zugrunde, so würde man für das Maximum bei 105000 Ionen in Kurve 7 für Kurve 5 ein Maximum unterhalb 75000 Ionen

¹⁾ Die Deutung der einzelnen Maxima geschieht in Abschnitt 13 im Zusammenhang. — ²⁾ M. Mäder, ZS. f. Phys. **77**, 601, 1932.

erwarten müssen. In der Tat scheint dort ein niedrigeres Maximum angedeutet zu sein. Das Maximum 65000 Quanten aus Kurve 7 würde dann ungefähr bei 45000 Ionen in Kurve 5 erscheinen müssen. Darauf läßt auch die Verflachung des dort liegenden Minimums und eine Erhöhung des Maximums bei 35000 Ionen schließen. Dieser Deutung widerstehen aber die

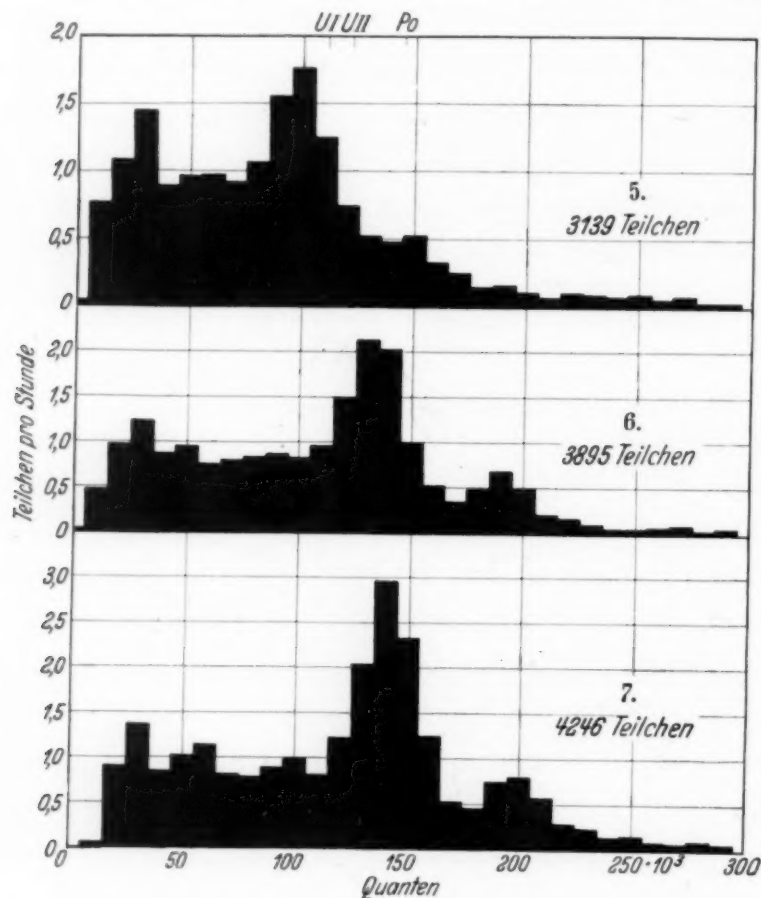


Fig. 8.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
5	Cu-Blech	50	C O ₂	760	15,8
6	"	852	C O ₂	760	19,3
7	"	1220	C O ₂	760	23,8

Maxima bei 205000 und bei 35000 Ionen in Kurve 7. Dem ersten Maximum müßte in Kurve 5 das Maximum 155000 entsprechen. Dann wäre aber der Quotient

$$\frac{I_{1000}}{I_{1000} - I_{50}} = 4,1.$$

Man kann also diese beiden Maxima auf diese Weise nicht in Beziehung setzen. Am auffälligsten ist aber das Verhalten des Maximums bei 35000 Ionen. Dieses liegt bei beiden Kammeranspannungen an derselben Stelle, trotzdem die Verschiebung infolge geringer Sättigung immerhin 10000 Ionen

beträgt, also durchaus in Erscheinung treten müßte. Kurve 6 ergibt das Bild der Kurve 7, nur ist infolge der geringeren Spannung von 850 Volt die Sättigung etwas geringer, was dadurch zum Ausdruck kommt, daß sämtliche

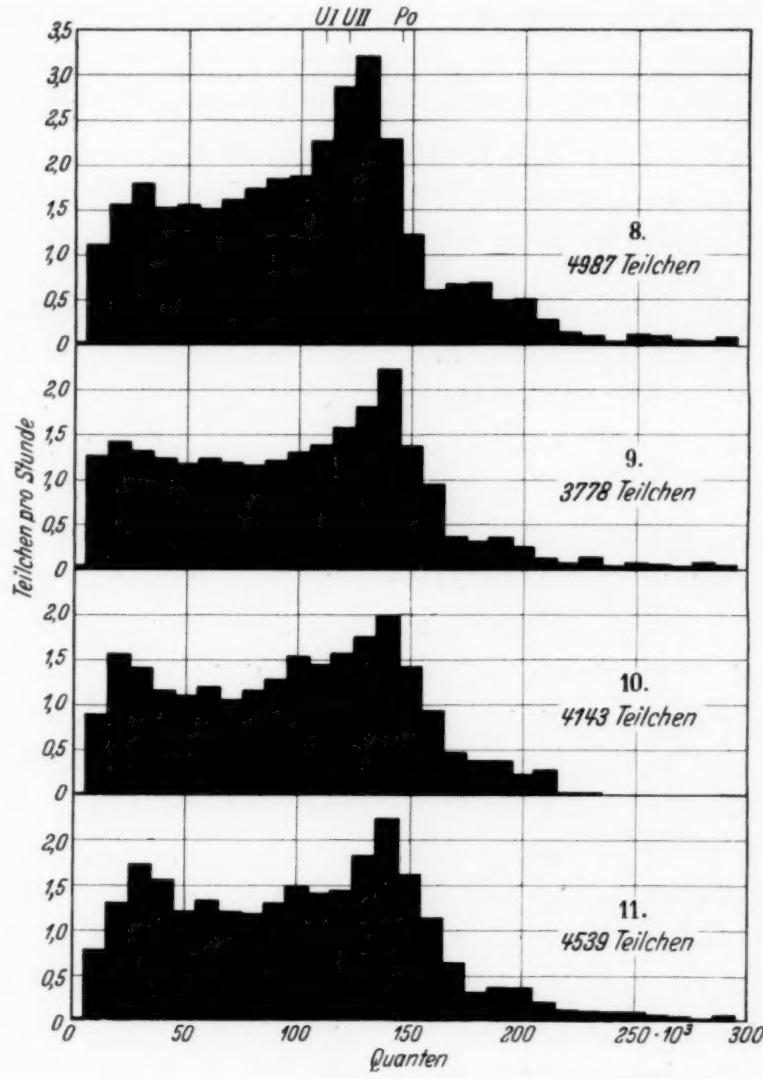


Fig. 9.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
8	Cu-Blech	600	CO ₂	760	30,8
9	"	600	N ₂	760	23,0
10	"	600	N ₂	760	23,5
11	"	600	O ₂	760	27,2

Maxima in Kurve 6 um 10000 Quanten zu kleineren Ionenmengen hin verschoben sind. Eine Ausnahme macht lediglich das Maximum bei 35000 Quanten.

b) *Verschiedene Füllgase.* Zur Klärung dieser Anomalie des Maximums bei 35000 Quanten wurden verschiedene Gase als Kammerfüllung eingeleitet. Das Resultat stellt Fig. 9 dar. Die Kurven dieser Tafel unterscheiden sich

von den vorhergehenden durch eine etwas stärkere Verseuchung; außerdem ist der Anteil der verkürzten Strahlung an der Gesamtstatistik größer als bisher. Hervorgerufen wird das wahrscheinlich durch eine andersartige Verteilung der Putzpomade in den Poren der Kammeroberfläche (vgl. Abschnitt 5), denn die Kammer ist zwischen den Registrierungen dieser und der vorhergehenden Figur mehrmals geputzt worden¹⁾. Die einzelnen Maxima der Kurve 6 aus Fig. 8 kehren sämtlich in Kurve 8 wieder, und zwar sämtlich mit den erwarteten Ionenmengen. Nur tritt das kleine Maximum bei 95 000 Quanten kaum noch in Erscheinung.

Kurve 9 gibt dieselbe Verseuchungskurve wieder wie Kurve 8, aber mit N_2 -Füllung der Kammer. Sämtliche Maxima verschieben sich um 10 000 Quanten nach größeren Ionenmengen hin. Das war zu erwarten, da nach M. Mäder²⁾ bei 600 Volt in N_2 schon vollständige Sättigung erreicht ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß M. Mäder parallel zum Feld einstrahlt, also die ungünstigsten Sättigungsverhältnisse gewählt hat. In dieser Arbeit dagegen liegen die Sättigungsverhältnisse günstiger, da nach G. Hoffmann³⁾ keiner der Winkel zwischen Strahlung und Feld bevorzugt wird. Völlig abweichend verhält sich dagegen das Maximum bei 35 000 Quanten: Es ist gegenläufig und wandert auf 25 000 Quanten. Kurve 10 zeigt denselben Verseuchungszustand, aber bei O_2 -Füllung. Es ergibt sich genau die gleiche Kurve wie bei N_2 . Auch das war zu erwarten, da nach M. Mäder²⁾ N_2 und O_2 nahezu die gleichen Sättigungsverhältnisse zeigen. Festzustellen ist eine Verschiebung des Maximums 195 000 Quanten auf 205 000 Quanten. Vor allem aber bewegt sich das Maximum, das in N_2 bei 25 000 Quanten lag, nach höheren Ionenmengen und nimmt mit 35 000 Quanten dieselbe Größe wie in CO_2 -Füllung an. Ferner ist bei 105 000 Quanten ein schwaches Maximum aufgetreten. Kurve 11 zeigt die Reproduzierbarkeit der Kurven, falls die Kammer nicht inzwischen geöffnet war, indem sie die Kurve 9 nach einem Zeitraum von 20 Tagen noch einmal wiederholt. Beide Kurven stimmen überein, nur ist das in der Kurve 10 aufgetretene Maximum bei 105 000 Quanten auch hier vorhanden. Ferner zeigt sich ein neues Maximum bei 215 000 Quanten.

¹⁾ Es ist deshalb ratsam, bei vergleichenden Messungen — etwa an verschiedenen Substanzen auf ihre Aktivitäten — die Kammer zwischen den einzelnen Messungen nicht zu öffnen, da man niemals wieder dieselbe Verteilungskurve erwarten kann. Das Auswechseln der Substanzen wäre also durch eine entsprechende Vorrichtung bei geschlossener Bombe vorzunehmen. —

²⁾ M. Mäder, ZS. f. Phys. **77**, 601, 1932. — ³⁾ G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **62**, 738, 1920.

c) *Druckvariationen.* Die Besonderheit im Verhalten des Maximums mit den kleinsten Ionenmengen machte Unterdruckmessungen erforderlich. Dazu wurde die in Abschnitt 3 beschriebene Zusatzapparatur benutzt. Als Gas kam N_2 zur Verwendung, da bei ihm nach M. Mäder bei 760 mm Hg

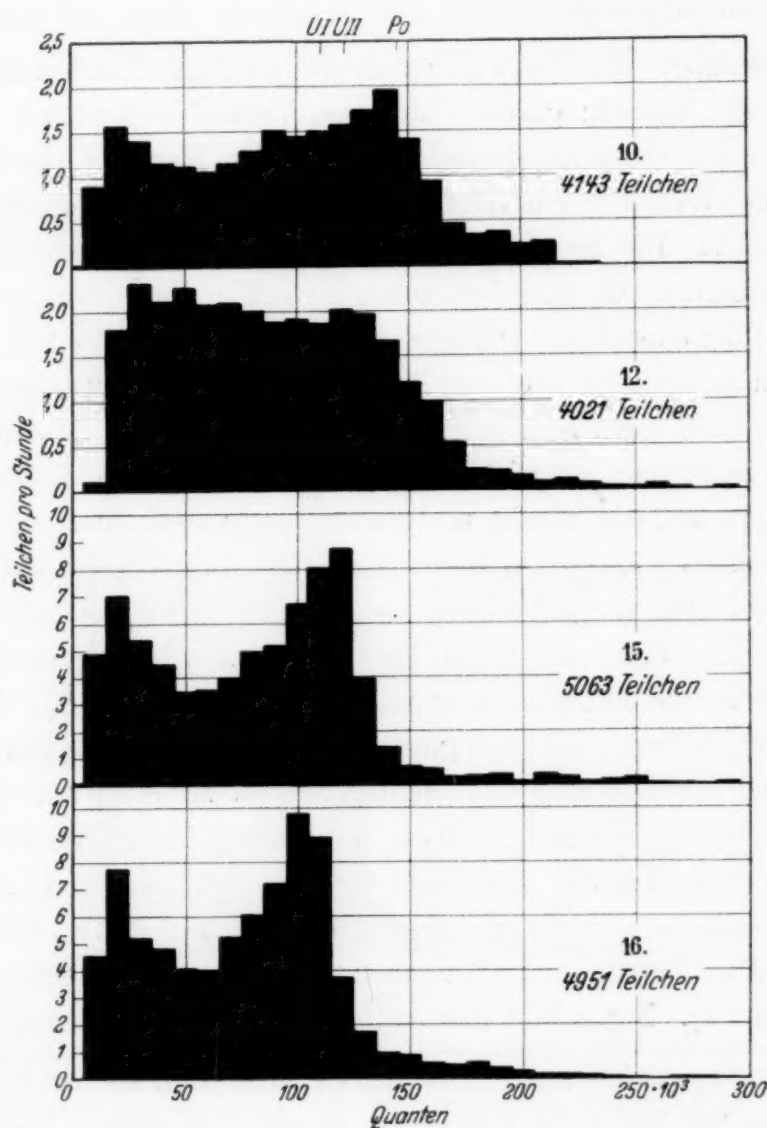


Fig. 10.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
10	Cu-Blech	600	N_2	760	23,5
12	Cu-Blech	600	N_2	570	30,7
15	Au-Draht	600	N_2	760	77,1
16	"	50	N_2	760	77,8

der Ionisationsstrom den höchsten Wert erreicht, und von da ab mit dem fallenden Druck proportional geht. Bei CO_2 dagegen steigt der Strom bei fallendem Druck erst an, um bei 500 mm Hg den Höchstwert zu passieren.

Als Betriebsdruck wurden 570 mm Hg gewählt. Das überraschende Ergebnis dieser Registrierungen aus Kurve 12 in Fig. 10 ist: Die Stoßgrößenverteilung hat sich — wie in Abschnitt 5 besprochen — so vollständig geändert, daß keinerlei Beziehungen zwischen dieser und den vorhergehenden Kurven aufzustellen sind.

9. Goldkammer. Da dieses Ergebnis den Gedanken aufkommen lassen konnte, daß die Verteilungskurve in ihrem Verlauf weitgehend durch die Zufälligkeiten der Oberflächenbeschaffenheit der Kammer bestimmt sein könnte, wurden dieselben Kurven noch einmal mit einer Kammer aus Golddraht registriert. Die Kammer wurde in denselben Dimensionen wie die Kupferblechkammer aus chemisch reinem Gold in Drahtform von 1 mm² Querschnitt über einer Lehre geformt, indem aus dem Draht drei Meridiane und ein dazu senkrechter größerer Kugelkreis so zurecht gebogen wurden, daß der Golddraht nicht zerschnitten zu werden brauchte. Dadurch wurde jede Lötung und somit jeder Fremdkörper vermieden. Die Kammer stand auf drei Füßen aus Golddraht und war so aufgestellt, daß sie auf allen Seiten mindestens 5 cm von anderen Teilen der Bombe Abstand hatte, so daß ein Eindringen von α -Teilchen von dorthier nicht möglich war. Die einzige Ausnahme bildet die kleine Messingschutzhülse um den Auffänger, die bis dicht an die Kammer heranreichte (vgl. Abschnitt 2). Doch war ihre Oberfläche so klein, daß nach gutem Putzen bei der Größe des Kammereffektes keine Verfälschung des Meßergebnisses zu erwarten war. Der Auffänger selbst wurde aus demselben Golddraht gefertigt, wie er zum Bau der Kammer gedient hatte. Sämtliche Goldteile wurden, da ein Aufräuen der Metalloberfläche ja nicht zu befürchten stand, mit HNO₃ und Spiritus gesäubert. Das Putzen mit Putzextrakt wurde ausdrücklich vermieden (vgl. Abschnitt 5). Fig. 4 läßt den Aufbau der Kammer erkennen.

a) Spannungsvariationen. Die Kurve 15 in Fig. 10 wurde bei einer Spannung von 600 Volt in N₂ registriert. Sie zeigt ein starkes Maximum bei 195000 Quanten und ebenso das erwartete Maximum bei 25000 Ionen. Ferner ist die ganz schwache Andeutung eines Maximums bei 85000 Quanten zu erwähnen, die sich mit größer werdendem Umfang der Statistik (vgl. Fig. 8) fast ganz verliert. Bemerkenswert ist der sehr ruhige Verlauf der Kurve trotz der hohen Teilchenzahl von nahezu 80 Teilchen pro Kugel und Stunde.

Die Kurve 16 stammt von einer Registrierreihe mit 50 Volt Kammer-spannung. Sie zeigt den nach M. Mäder (a. a. O.) zu erwartenden Einfluß der Rekombination durch Verschiebung des Maximums von 125000 Quanten

auf 105000 Quanten, ferner die dem nicht entsprechende unveränderte Lage des Maximums bei 25000 Quanten.

b) *Druckvariation.* Fig. 11 liefert in Kurve 17 das Ergebnis der Registrierungen mit 570 mm Hg. Es findet eine Verschiebung nach kleineren Ionenmengen hin statt, die sich einmal in der Wanderung des Maximums von 125000 Quanten nach 115000 Quanten ausdrückt, zum anderen durch

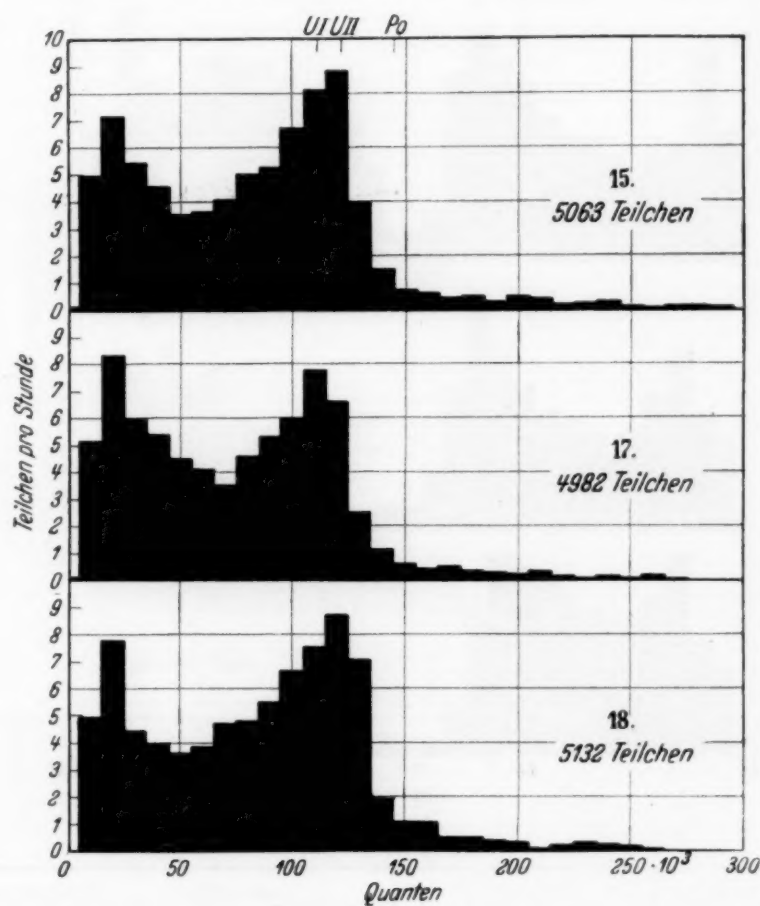


Fig. 11.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
15	Au-Draht	600	N ₂	760	77,1
17	"	600	N ₂	570	74,2
18	"	600	N ₂	760	78,4

eine Abnahme der Besetzung dieses Maximums mit entsprechender Verbreiterung seiner Basis nach kleineren Ionenmengen hin. Wiederum bleibt das Maximum bei 25000 Quanten unverändert. Eine Veränderung des Charakters dieser Kurve gegen die vorhergehende und als Ursache davon eine Veränderung der Kammeroberfläche ließ sich nicht feststellen. Zur Sicherheit wurde aber nach den Unterdruckregistrierungen noch die Kurve 18 bei Normaldruck gemessen. Sie zeigte keine Veränderung gegenüber

Kurve 15; nur bei 165 000 Quanten tritt ein kleines Maximum neu auf. Das unsichere Maximum bei 85 000 Quanten ist wiederum schwach angedeutet.

c) *Verschiedene Gase.* In Fig. 12 werden die Registrierungen in CO_2 Kurve 19 und O_2 Kurve 20 mit der eben genannten N_2 -Kurve 18

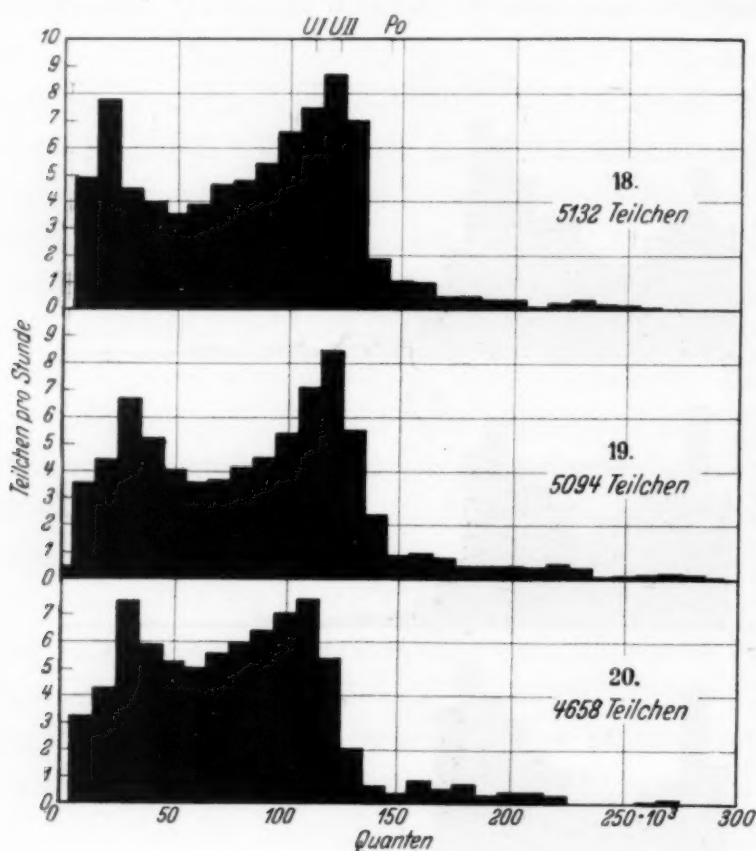


Fig. 12.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
18	Au-Draht	600	N_2	760	78,4
19	"	600	O_2	760	79,0
20	"	600	CO_2	760	76,1

verglichen. Bei CO_2 -Füllung verschiebt sich genau, wie erwartet, das Maximum von 125 000 nach 115 000 Ionen, während das Maximum von 25 000 Quanten wiederum gegenläufig nach 35 000 Quanten geht. Das Maximum von 165 000 Quanten liegt auch bei CO_2 an derselben Stelle; ebenso bleibt das Maximum von 185 000 Quanten unverändert. Das schwache Maximum von 85 000 Quanten erscheint hier bei 75 000 Quanten als Andeutung.

Die O_2 -Kurve 20 zeigt dieselben Veränderungen gegenüber der N_2 -Kurve 18, wie sie schon bei der Cu-Blechkammer beobachtet wurden.

O₂ zeigt also wieder volle Sättigung, genau wie N₂, so daß die Maxima in Kurve 20 an derselben Stelle wie in Kurve 18 liegen, wobei das Maximum von 85 000 Ionen ebenfalls gerade noch erkennbar ist. Wichtig ist wieder, daß das Maximum bei 35 000 Ionen an derselben Stelle liegt wie bei CO₂, also nicht, dem sonstigen Verhalten der O₂-Kurve folgend, dieselbe Lage

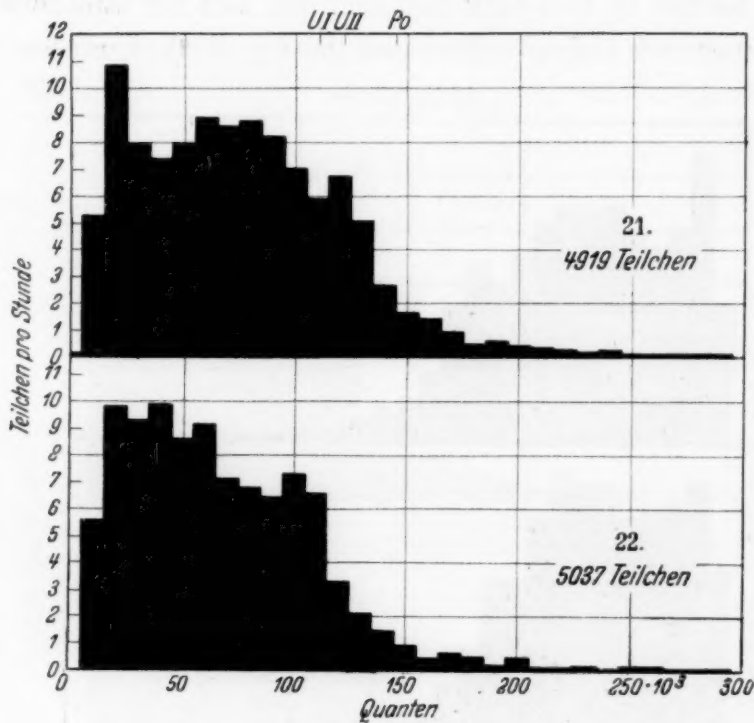


Fig. 13.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
21	Cu-Draht	600	N ₂	760	108,8
22	"	50	N ₂	760	98,5

wie bei N₂ einnimmt. Die Maxima von 165 000 und 185 000 Ionen sind hier verwaschen.

10. Kupferdrahtkammer. Da die Goldkurven in den mittleren Ionenklassen eine gänzlich andere Struktur zeigten als die Kurven aus der Kupferblechkammer, wurde noch eine zweite Kupferprobe untersucht. Um Oberflächeneffekte durch das Putzen zu vermeiden, wurde wiederum eine Drahtkammer gewählt, die nach denselben Grundsätzen wie die Golddrahtkammer aus Analysenkupfer der Firma Kahlbaum, Berlin gebaut wurde. Der Auffänger ist auch hier aus demselben Material wie die Kammer gefertigt.

a) Spannungsvariation. Fig. 13 gibt in Kurve 21 die in N₂ gemessene Stoßverteilung bei 600 Volt wieder. Die außerordentlich hohe Verseuchung bei dieser Meßserie — bis 116,3 Teilchen pro Stunde und Kugel — ergibt eine konstante höhere Besetzung der einzelnen Größenklassen, über die die

Maxima nicht so deutlich wie bei den früheren Kurven herausragen. An Maxima ist ein schwaches bei 195 000 Ionen und ein ebenso undeutliches bei 175 000 Ionen zu verzeichnen. Deutlich erscheinen dagegen Maxima bei 125 000, bei 65 000 und bei 25 000 Quanten, während ein schwächeres bei 85 000 Quanten erkennbar ist.

Kurve 22 ist mit 50 Volt aufgenommen und läßt für sämtliche Maxima eine Verschiebung nach kleineren Ionenmengen um 20 000 Quanten erkennen.

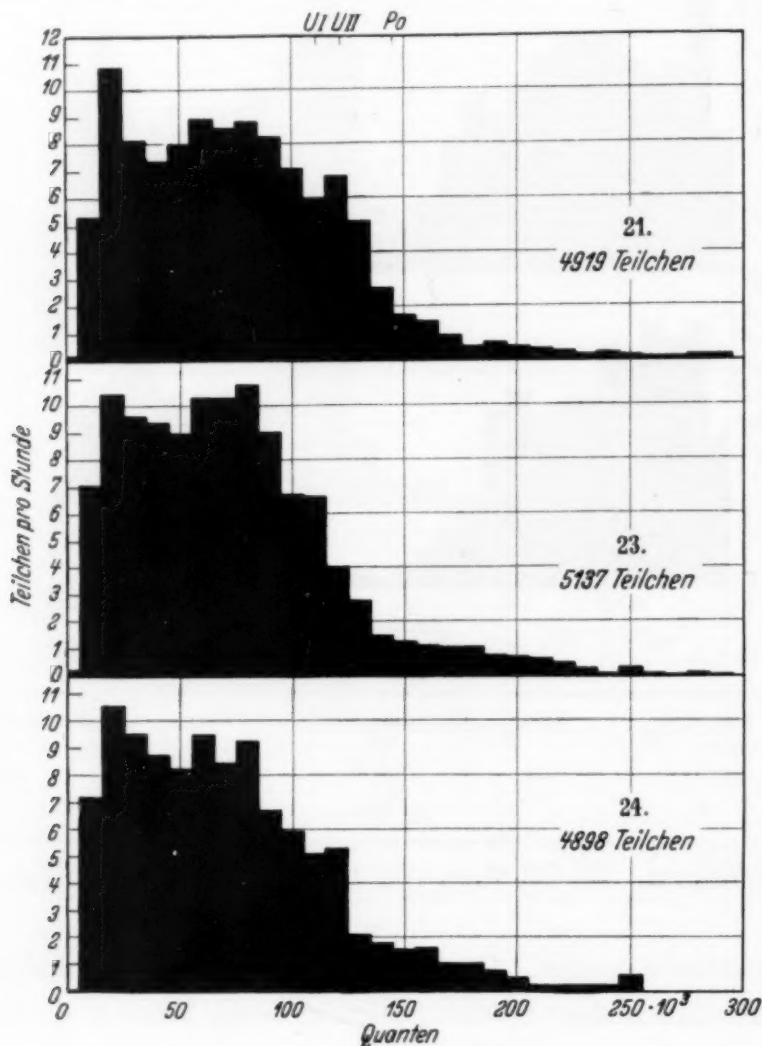


Fig. 14.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
21	Cu-Draht	600	N ₂	760	101,8
23	"	600	N ₂	570	116,3
24	"	600	N ₂	760	102,8

Eine Ausnahme bildet davon wieder das Maximum bei 25 000 Quanten, das sich nicht verändert.

b) *Druckvariation.* Das Ergebnis der Druckvariation ist aus Fig. 14 ersichtlich. Kurve 23 enthält die Registrierungen bei 570 mm Hg. Sämtliche

Maxima sind unverändert in ihrer Lage, nur das bei 125 000 Quanten ist nach 115000 verschoben.

Das Ergebnis eines Kontrollversuches bei 760 mm Hg liegt in Kurve 24 vor, die ein genaues Abbild der vor dem Evakuieren gemessenen Kurve 21 darstellt.

c) *Verschiedene Gase.* Auch die Änderung der Füllgase der Kammer zeigte die nach den bisherigen Messungen zu erwartenden Ergebnisse: die

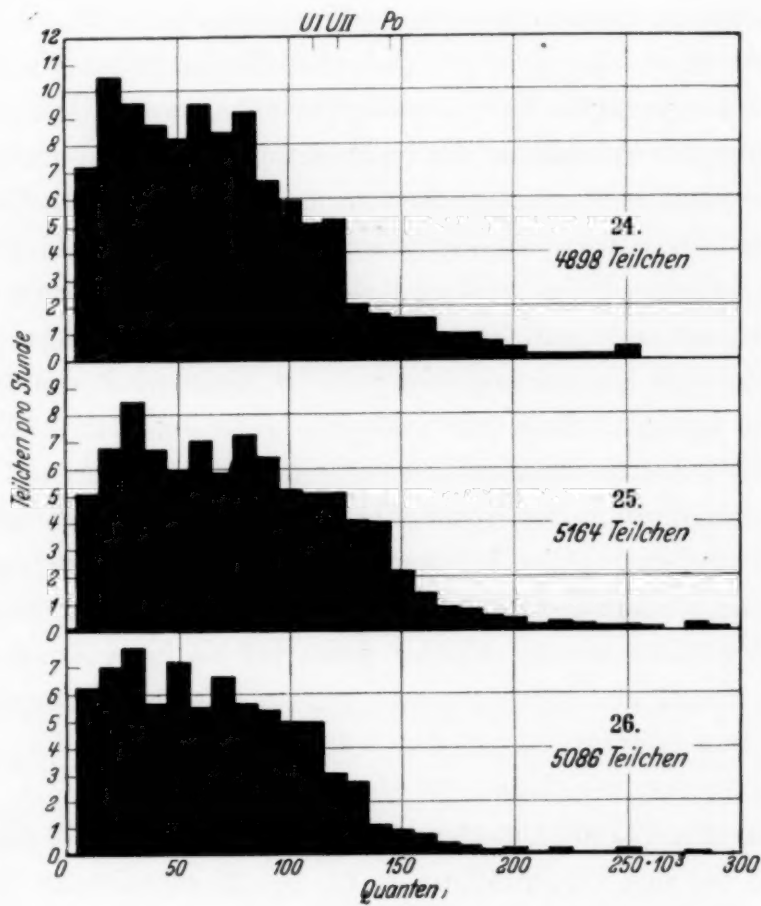


Fig. 15.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
24	Cu-Draht	600	N ₂	760	102,8
25	"	600	O ₂	760	99,8
26	"	600	CO ₂	760	83,3

Kurve 25 der Fig. 15 ist aus den Registrierungen mit O₂ entstanden und zeigt im Vergleich mit der N₂-Kurve 24 die Maxima an derselben Stelle, nur ist das Maximum von 25000 Quanten der N₂-Kurve nach 35000 Quanten in O₂ gegangen. Ferner erscheint in Kurve 24 ein schwaches Maximum bei 145000 Ionen.

Kurve 26 enthält die Messungen mit CO_2 . Die sämtlichen Maxima verschieben sich, dem geringeren Sättigungsgrad entsprechend, um 10000 Quanten, nur daß das Maximum bei 35000 Quanten an derselben Stelle bleibt.

D. Zusammenstellung der Meßergebnisse der verschiedenen Kammern.

11. Von α -Strahlern herrührende Maxima. Überblickt man die bisher geschilderten Einzelergebnisse, so kann man verschiedene wesentliche Punkte herausstellen:

a) *Maxima im Bereich bekannter α -Strahlionenmengen*¹⁾. I. Maximum 145000 Quanten: Bei den Kurven mit der Cu-Blechkammer (Kurve 1 bis 10) liegt ein stark ausgeprägtes Maximum bei 145000 Quanten. Das entspricht²⁾ der Ionenmenge des Poloniums. Da im hiesigen Institut sehr viel mit diesem Element gearbeitet wird, ist seine Anwesenheit stets gegeben. Dieses Maximum ist ebenfalls mit der Goldkammer gemessen (Kurve 13 bis 20).

Bei den Kurven mit Cu-Draht als Kammermaterial tritt dieses Poloniummaximum antangs nicht auf. Das ist darin begründet, daß es peinlichst vermieden wurde, das Kammermaterial mit der Zimmerluft des Instituts in Berührung zu bringen. Es wurde nach der Lieferung in ungeöffnetem Zustand außerhalb des Instituts aufbewahrt und erst bei Gebrauch im Garten ausgepackt, innerhalb zweier Stunden die Kammer daraus gefertigt und in die Bombe eingebaut. Alle Zuleitungen zur Bombe wurden verschlossen, und erst dann wurde die Bombe in das Institut gebracht, wo sofort ein N_2 -Strom eingeleitet wurde. Später geriet jedoch beim Auswechseln der Gasflaschen durch ein Versehen eine geringe Menge Zimmerluft in die Kammer. Das bewirkte dann das sofortige Auftreten des schwachen Poloniummaximums von Kurve 25 ab.

II. Maximum 125000 Quanten. Bei den Goldkurven 13 bis 20 treten stärkere und bei den Cu-Drahtkurven 21 bis 26 schwächere Maxima bei 125000 Quanten auf. Diese sind mit der Ionenmenge der Strahlung des U_2 identisch. Da die Maxima sehr hoch besetzt sind — bei Gold durch etwa 8,7 Teilchen pro Stunde verursacht —, im hiesigen Institut eine Infektion mit Uran aber kaum eingetreten sein kann, ferner die zwar nur 220 Teilchen umfassende Goldkurve von H. Ziegert (a. a. O.) ebenfalls auf eine Uranstrahlung schließen läßt, so scheint man immer mit einer Uranbeimengung in Gold rechnen zu müssen³⁾.

¹⁾ In den Abschnitten 11a—c werden nur Registrierungen mit 600 Volt Kammerspannung in N_2 bei 760 mm Hg betrachtet, da hier nach M. Mäder fast vollständige Sättigung erreicht ist. — ²⁾ St. Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität 1927, S. 629. — ³⁾ Näheres siehe in Abschnitt 17.

III. Maximum 105 000 Quanten. In der Kurve 7 — in der Kurve 6 infolge geringerer Sättigung bei 95 000 Quanten —, ferner in Kurve 10 und 11 findet sich noch ein schwaches Maximum bei 105 000 Quanten. Dieses dürfte wohl dem U I zuzuordnen sein¹⁾).

IV. Maxima in Ionenklassen mit mehr als 145 000 Quanten. Die Zuordnung dieser Maxima zu bekannten Strahlern ist nicht möglich, da diese Maxima wegen ihres willkürlichen Verhaltens bei der Variation der Versuchsbedingungen als nur zufällig angesprochen werden müssen. Die Erklärung für ihr Auftreten ist darin zu suchen, daß es sich hierbei um Doppelstöße der kleinen Strahler aus Abschnitt 11 b oder der in diesem Abschnitt besprochenen Strahler handelt. Es treffen oft Stöße zeitlich so nahe zusammen, daß das Elektrometer sie nicht mehr aufzulösen vermag. Da aber dabei natürlich nicht gesagt ist, daß die Ionenmengen zweier zusammenfallender Stöße stets den größten, dem betreffenden Strahler eigentümlichen Wert erreichen, sondern durch vorzeitiges Auftreffen des Teilchens auf die Kammerwand beliebig verkleinert sein können, so ist wohl eine gewisse Häufung in Abhängigkeit von den jeweiligen Versuchsbedingungen dieser vergrößerten Ionenmengen zu erwarten; eine definierte Lage ist aber nicht gegeben. Eine Begründung für diese Annahme ist darin zu sehen, daß bei Fortsetzung der Statistik bis zu 400 000 Quanten pro Stoß um 250 000 Quanten und um 300 000 Quanten herum eine stärkere stündliche Besetzung der Gruppen als bei ihrer Umgebung zu beobachten ist. Es handelt sich dann um doppelte Uran- bzw. um doppelte Poloniumteilchen.

b) *Das nur für Kupferkammern gemeinsame Maximum bei 65 000 Ionen.* Ein Vergleich der Kupferkammerkurven unter sich liefert dagegen ein gänzlich anderes Bild: Kurve 10 in Fig. 16 aus der Cu-Blechkammer zeigt bei 65 000 Quanten ein deutliches Maximum, das sich in der Cu-Drahtkurve 24 ganz wenig verstärkt hat.

c) *Die Goldkurven haben kein gemeinsames Maximum.* Über die Maxima im Bereich der Ionenmengen bekannter Strahler hinaus weisen sämtliche Goldkurven in dem Sattel zwischen 75 000 und 35 000 Quanten keinerlei ausgesprochene Maxima auf.

d) *Die für Cu und Au gemeinsamen Maxima.* Eine weitere Übereinstimmung ergibt der Vergleich der Goldkurve 15 in Fig. 16 mit der Kupferdrahtkurve 24. Das bei Gold nur schwach angedeutete Maximum bei 85 000 Ionen kehrt bei den Kupferdrahtkurven in verstärktem Maße wieder. Bei sämtlichen Kurven mit Kupferblech ist dagegen auch nicht die geringste Andeutung dieses Maximums zu bemerken. Allen drei Kammern

aber ist das Maximum bei 25000 Ionen gemeinsam, über das Abschnitt 12 nähere Angaben macht.

12. Verhalten des allen Kammerarten gemeinsamen Maximums mit der kleinsten Ionenmenge bei Variationen der Versuchsbedingungen.

Auf Grund der Abschnitte 8, 9, 10 ergibt sich die Folgerung:

a) *Spannungsänderung.* Die Lage des Maximums mit der kleinsten Ionenmenge ist bei allen drei Kammerarten unabhängig von der angelegten

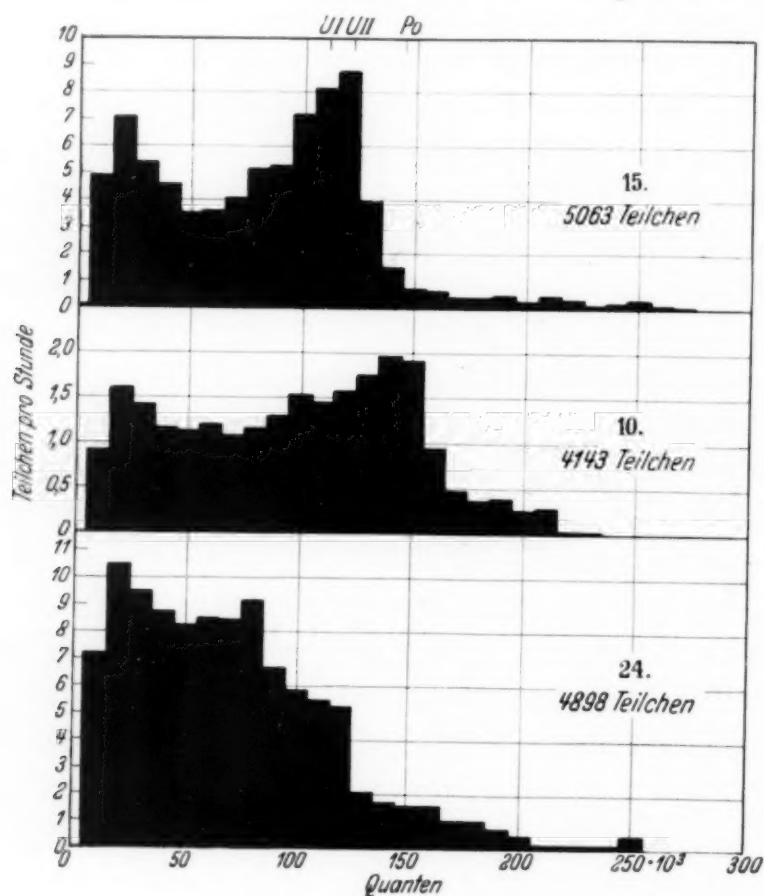


Fig. 16.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
15	Au-Draht	600	N ₂	760	77,1
10	Cu-Blech	600	N ₂	760	23,5
24	Cu-Draht	600	N ₂	760	102,8

Spannung, die zwischen 50 und 1220 Volt bei der Cu-Blechkammer und — da die hohe Spannung nicht mehr zur Verfügung stand — nur zwischen 50 und 600 Volt bei den beiden anderen Kammern variiert wurde. D. h. also, daß die Strahlung dieses Maximums schon bei 50 Volt volle Sättigung erreicht hat.

b) *Druckänderung.* Eine Verminderung des Gasdruckes in der Kammer auf 570 mm Hg ergab keine Verlagerung des Maximums. Das besagt, daß

die Reichweite dieser Strahlung *kleiner* sein muß als der auf 570 mm Hg Druck in N_2 reduzierte Kugeldurchmesser.

c) *Verhalten des Maximums bei Anwendung verschiedener Gase.* Un-
erwartet war dagegen das Verhalten des Maximums in allen drei Kammern
bei Änderung des Füllgases. Unter denselben Spannungs- und Druck-
bedingungen lag bei Verwendung von N_2 das Maximum bei 25000 Quanten,
während es in CO_2 bei 35000 Quanten lag, obgleich die Sättigungsverhält-
nisse in CO_2 höchstens eine Bewegung im entgegengesetzten Sinne erwarten
lassen. Bei Verwendung von O_2 lag das Maximum bei 35000 Quanten
wie bei CO_2 , trotzdem die Sättigungsbedingungen von O_2 denen von N_2
und nicht denen von CO_2 entsprechen.

E. Deutung der in den Abschnitten 11 und 12 zusammengestellten Ergebnisse

Es lassen sich mit Sicherheit Strahlungen feststellen, die definierte
kleine Ionenmengen erzeugen. Bei der Frage nach Art und Herkunft dieser
Strahler ist zuerst zu sagen, daß die Annahme einer Verunreinigung der
Füllgase auszuschließen ist. Die Registrierungen zu dieser Arbeit zogen sich
über mehr als 2 Jahre hin, und während dieser ganzen Zeit zeigte sich
niemals eine Erhöhung der Kammerverschmutzung durch das jeweilige Füllgas.
Stets fand sich eine andere Erklärung für Störungen der Verschmutzung, deren
Richtigkeit durch die erfolgreiche Beseitigung der Störung bestätigt wurde.
Durch einen glücklichen Umstand stand zu den Registrierungen sogar
Sauerstoff zur Verfügung, der seit 1928 unbenutzt in einer Druckflasche
stand. Auch in diesem alten Füllgas konnten die in den Abschnitten 11 und 12
behandelten Maxima gemessen werden. Es bleibt also nur eine anderweitige
Deutung dieser Maxima übrig. Dabei ist zu unterscheiden zwischen solchen
Maxima, die sicher von α -Strahlen herkommen, und dem anderen, bei dem
diese Deutung versagt.

13. *Neue α -Strahler.* Als α -Strahlmaxima muß man die bei 65000 und
bei 85000 Quanten deuten, da diese Maxima sich bei der Variation der
Versuchsbedingungen ganz wie die bekannte α -Strahlmaxima des U I,
U II und des Po verhalten.

I. Maximum 65000 Quanten. Man könnte bei der Ionenmenge von
65000 Quanten an eine Eigenstrahlung des Kupfers denken, da sie nur bei
den beiden Kupferkammern auftritt, aber nicht bei den Goldregistrierungen.
Doch widerspricht dem die Tatsache, daß die stündliche Besetzung des
Maximums bei der Kupferblechkugel kaum mehr als 0,3 Teilchen pro Stunde
beträgt, bei der Kupferdrahtkugel mit ihrer wesentlich geringeren Kupfer-
menge dagegen bis zu 0,5 Teilchen pro Stunde geht. Außerdem findet sich

dieses Maximum auch bei den drei in Abschnitt 14 besprochenen Kurven von H. Ziegert, und zwar sowohl bei der Kupferblechkammer (Kurve 27 der Fig. 17) als auch bei den Kurven, bei deren Messung die Kugel mit Analysenprodukten des Zn infiziert war. Sonach muß man wohl mit einer Beimengung eines α -Strahlers geringer Reichweite — nämlich kleiner

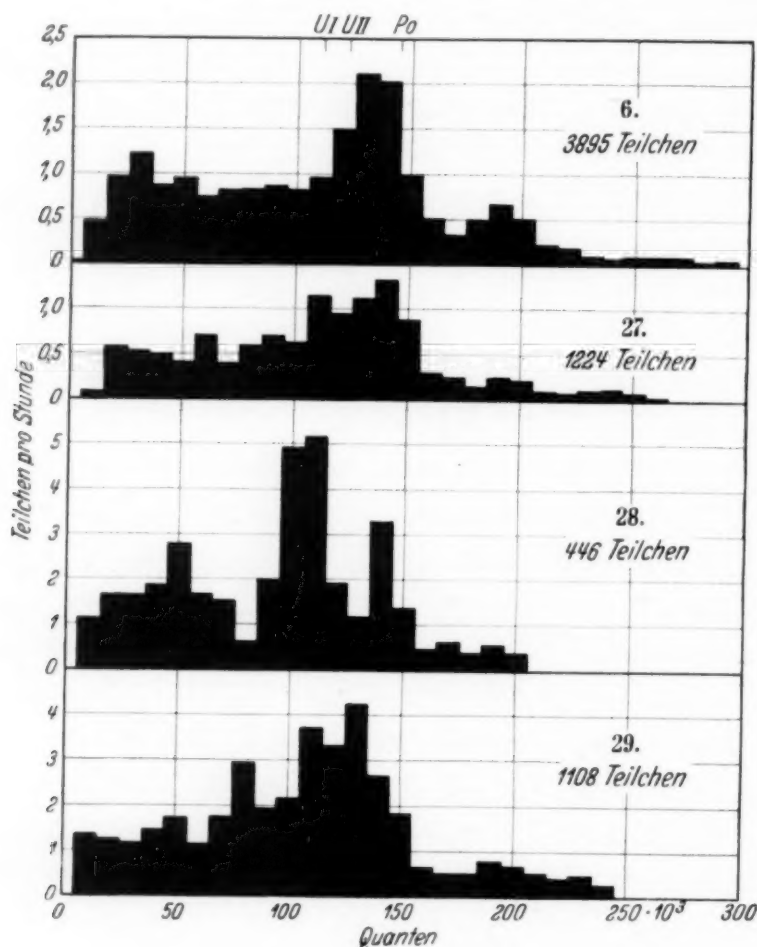


Fig. 17.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
6	Cu-Blech	600	CO ₂	760	19,3
27	Cu-Blech	600	CO ₂	760	12,1
28	Zn-Rückstand	600	CO ₂	760	35,0
29	Zn-Niederschlag	600	CO ₂	760	37,9

Kurve 27 bis 29 von H. Ziegert (2).

als der auf 570 mm Hg N₂ reduzierte Durchmesser — rechnen. Versucht man auf Grund der Geigerschen Beziehung

$$K = K_0 \cdot R^{2/3},$$

die den Zusammenhang zwischen Reichweite R und Gesamtionisation eines einzelnen α -Strahls feststellt unter Benutzung der von K. Diebner erneut bestätigten Konstanten

$$K_{0(\text{CO}_2)} = 8,31 \cdot 10^4$$

aus der gemessenen Ionenmenge die Reichweite zu bestimmen, so erhält man 0,9 cm in Luft. Nach der Stärke des Maximums in Kurve 28 scheint der Strahler beim Lösen des Zn in HNO_3 größtenteils im Rückstand zu bleiben.

II. Maximum 85000 Quanten. Eine ähnliche Deutung muß man dem Maximum 85000 Quanten geben. Es ist bei der *Goldkammerregistrierung* mit rund 0,2 Teilchen pro Stunde sichtbar, bei der *Kupferdrahtkugel* aber ist es für die Höhe der Verseuchung größtenteils verantwortlich zu machen. Auch hier kann es sich nur um eine Beimengung handeln, die diese α -Teilchen aussendet. Auch in den Kurven der Analysenprodukte des Zn von H. Ziegert erscheint diese Ionenmenge (Abschnitt 14), wobei in dem Zn-Niederschlag (Kurve 29) eine Anreicherung des Strahlers gelungen zu sein scheint. Errechnet man auf Grund der eben genannten Werte die Reichweite dieses Strahlers, so ergibt sich 1,5 cm in Normalluft. Es wurde versucht, diese beiden neuen α -Strahler mit den von T. R. Wilkins und W. M. Rayton¹⁾ vermuteten Uranisotopen in Verbindung zu bringen. Das scheiterte jedoch an der völligen undefinierten Reichweitenangaben.

14. *Das Maximum mit der kleinsten Ionenmenge.* Nach den Feststellungen des Abschnittes 12 kann man dieses Maximum nicht als Ionisationsprodukt von α -Strahlen deuten. Vor allem die schon bei 50 Volt erreichte Sättigung macht das Vorhandensein von leichteren Korpuskeln, also von H-Teilchen sehr wahrscheinlich. Da ja außerdem die gemessenen Ionenmengen eine andere Gesetzmäßigkeit bei der Variation der Füllgase zeigen (Abschnitt 12c) als das bei dem einfachen Durchgang von Korpuskeln durch die betreffenden Gase beobachtet wird, so bleibt nur der Schluß, daß hier Kernprozesse beobachtet werden, die in den betreffenden Gasen ausgelöst und in ihrer Energie durch die Natur des Gases bestimmt werden. Man muß demnach also mit Kernprozessen bei Stickstoff und Sauerstoff rechnen, da die in Frage kommenden Ionenmengen in CO_2 und O_2 gleich sind, während sich solche bei Kohlenstoff der Beobachtung entziehen. In der Tat sind von N. Feather²⁾ an diesen Gasen Kernprozesse, wenn auch anderer Art, bei der Beschießung mit Polonium-Beryllium-Neutronen nachgewiesen worden. Auch dort wird aber dieser Vorgang an Kohlenstoff unter 2000 Wilson-Aufnahmen nur einmal beobachtet.

¹⁾ T. R. Wilkins und W. M. Rayton, *Nature* **130**, 475, 1932. —

²⁾ N. Feather, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **142**, 689, 1933.

Berechnet man die Reichweite dieser Strahlung als H-Strahlen nach dem Vorgang von K. Diebner¹⁾ aus der Geiger-Beziehung

$$K_{0(\text{CO}_2)} = 2,06 \cdot 10^4,$$

so ergibt sich die Reichweite dieser Strahlung zu

$$R = 1,9 \text{ cm in Normalluft.}$$

Es bleibt noch die Frage nach der Entstehungsursache dieser Strahlung. Die Möglichkeit, daß die beobachtenden H-Strahlen durch die Wandstrahlung der Kammer ausgelöst werden, besteht nicht, da hierzu eine um mehrere Zehnerpotenzen höhere Ausbeute erforderlich wäre, als sie sonst bei der Zertrümmerung durch α -Strahlen beobachtet wird. Wahrscheinlich finden also die Kernprozesse entweder direkt unter der Einwirkung der Ultrastrahlung statt oder aber durch von der Ultrastrahlung ausgelöste Neutronen. Daß die beschriebene Strahlung bis vor kurzem bei Wilson-Kameraufnahmen nicht beobachtet wurde, wird durch folgende Überlegung klar²⁾:

Für das Volumen der hier verwandten Kammern von etwa 250 ccm errechnet sich die Gesamtionisation durch die Ultrastrahlung auf ungefähr 900 000 Ionen pro Sekunde; die hier beschriebene Strahlung gibt aber nur 2% dieser Ionenmenge. Ihre Stoßhäufigkeit verhält sich zur Zahl der Einzeleffekte der Ultrastrahlung wie 1 : 3000, da man mit einem Ultrastrahleffekt für 1 cm² des wirksamen Querschnitts und Minute rechnen kann.

Der tatsächliche Nachweis der Ultrastrahlung als direkten oder indirekten Auslösfaktor der hier beschriebenen Ionenmengen kann nur durch ihre Ausschaltung, also durch Messungen in einem Bergwerk geschehen.

Nach Abschluß der hier besprochenen Untersuchungen wurde eine Arbeit von Gordon L. Locher³⁾ bekannt, die die hier gegebene Erklärung der kleinen Ionenmenge bestätigt. G. L. Locher ist mit Hilfe mikroskopischer Wilson-Kameraufnahmen der Nachweis der Atomzertrümmerung von Argon gelungen, die nur von der Ultrastrahlung hervorgerufen sein kann, indem diese aus dem die Kammer umgebenden Panzer Neutronen auslöst. Die Bahnlänge dieser Atomtrümmer aus Argon findet Locher in der Größe weniger Millimeter. Ihre Häufigkeit bestimmt er zu 1,25 pro Stunde. Diese Daten stimmen größenordnungsmäßig mit denen der hier beschriebenen Strahlung sehr gut überein.

¹⁾ K. Diebner, ZS. f. Phys. **77**, 597, 1932. — ²⁾ Für die freundlichen Angaben über seine Ultrastrahlungsmessungen bin ich Herrn Dr. W. Messerschmidt, Halle, zu großem Dank verpflichtet. — ³⁾ G. L. Locher, Phys. Rev. (2) **44**, 779, 1933.

F. Vergleich mit Messungen anderer Autoren.

15. *Vergleich der Ergebnisse dieser Messungen mit einigen Kurven von H. Ziegert.* Es wurden die Kurven von H. Ziegert (a. a. O.), soweit sie in Tabellenform ausführlich veröffentlicht sind, so umgerechnet, daß der zu kleine Umfang der Stoßgruppen vermieden wurde, und dann in den in dieser Arbeit üblichen Maßstab als Kurve 27 bis 29 in Fig. 17 mit einer entsprechenden Kurve aus dieser Arbeit zusammengestellt. Dabei ergibt sich: in Kurve 27 tritt bei 145000 Quanten ein Maximum auf, das man wohl dem Polonium zuordnen muß. Da ja aber in CO_2 bei 600 Volt noch keine volle Sättigung eingetreten ist, darf man wohl annehmen, daß bei der Auswertung der Registrierungen die in Abschnitt 7, zu 3 erwähnte Gefahr nicht umgangen wurde, sondern diese Stöße zu lang gemessen wurden. Damit erscheint aber auch das Maximum 65000 Quanten gedeutet. Auch sein Wert muß also um 10000 Quanten reduziert werden. Anders dagegen die Maxima 115000 und 95000 Quanten. Es ist anzunehmen, daß hier tatsächlich die richtigen Ionenmengen verzeichnet sind, so daß also hier ein U I- und ein U II-Maximum anzusetzen wäre. Die Deutung des Maximums 25000 Quanten erfordert die Annahme, daß bei der Auswertung der Stoßlängen hier die zweite Gefahr, kurze Stöße zu klein zu messen, nicht vermieden wurde.

Diese Deutung der eigenartigen Lage der Maxima dieser Kurve erscheint durch die beiden folgenden Kurven gerechtfertigt. Kurve 28 zeigt ein starkes Maximum bei 145000 Quanten, das wiederum dem Polonium zuzuordnen ist, aber hier voll gesättigt erscheint. Das stärkste Maximum liegt aber bei 115000 Quanten. Hier ist also das Uranmaximum richtig ausgemessen. Ebenso erscheinen die Maxima bei 75000 und 55000 Quanten an der richtigen Stelle. Dagegen ist das Maximum 25000 Quanten wieder zu kurz ausgewertet, da es bei 35000 liegen müßte.

Bei der Kurve 29 sind diese Gefahren umgangen, außer bei dem Maximum 85000 Quanten, das bei 75000 liegen müßte. Es liegen also sämtliche Maxima an den Stellen, wo sie dem Sättigungsgrad nach zu erwarten sind. Das Ansteigen der stündlichen Besetzung nach den kleinsten Ionenmengen zu deutet an, daß beim Auswerten die Rauigkeit des Registriergrundes durch die Schwankungen der β - und γ -Ionisation infolge der zu weit getriebenen Stoßgruppenunterteilung als α -Teilchen ausgemessen wurde.

Legt man die vorstehende Deutung der Kurven von H. Ziegert der Betrachtung zugrunde, so ergibt sich eine völlige Übereinstimmung der Maxima dieser Kurven mit denen dieser Arbeit. Außer den Maxima der

Stündliche Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Ionenmenge.

Kurvennummer:	8	9	10	11	12	13	14
Registriernummer: Kammer: Spannung: Gas: Druck:	H ₅₅₁ -H ₅₁ Cu-Blech 600 Volt CO ₂ 760 mm	H ₅₁₂ -H ₆₁₂ Cu-Blech 600 Volt N ₂ 760 mm	H ₆₁₃ -H ₆₃₇ Cu-Blech 600 Volt N ₂ 760 mm	H ₆₃₅ -H ₆₅₀ Cu-Blech 600 Volt N ₂ 760 mm	H ₆₅₁ -H ₆₇₈ Cu-Blech 600 Volt N ₂ 570 mm	H ₇₀₀ -H ₇₀₄ Au-Draht 600 Volt N ₂ 760 mm	H ₇₀₀ -H ₇₀₄ Au-Draht 600 Volt N ₂ 760 mm
295 000 Qu	0,07	0,05	0,00	0,08	0,05	0,10	0,05
285 000	0,05	0,06	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00
275 000	0,06	0,05	0,00	0,06	0,05	0,15	0,07
265 000	0,10	0,07	0,00	0,08	0,09	0,15	0,12
255 000	0,13	0,08	0,00	0,11	0,06	0,35	0,37
245 000	0,05	0,05	0,00	0,11	0,09	0,10	0,20
235 000	0,10	0,14	0,01	0,11	0,10	0,10	0,12
225 000	0,15	0,08	0,01	0,13	0,15	0,39	0,37
215 000	0,30	0,13	0,28	0,21	0,13	0,45	0,52
205 000	0,51	0,26	0,25	0,38	0,20	0,49	0,34
195 000	0,50	0,35	0,39	0,37	0,25	0,69	0,61
185 000	0,70	0,31	0,38	0,33	0,26	0,69	0,49
175 000	0,68	0,37	0,49	0,65	0,56	0,25	0,37
165 000	0,62	0,95	0,95	1,14	1,01	0,89	0,57
155 000	1,23	1,37	1,41	1,64	1,23	0,79	0,84
145 000	2,30	2,24	1,97	2,25	1,69	1,72	1,77
135 000	3,21	1,82	1,76	1,83	1,96	4,83	4,45
125 000	2,87	1,60	1,58	1,45	2,03	9,21	9,19
115 000	2,28	1,40	1,45	1,42	1,87	7,24	7,62
105 000	1,88	1,32	1,52	1,49	1,93	5,81	6,17
95 000	1,85	1,22	1,30	1,31	1,90	4,24	5,38
85 000	1,72	1,16	1,16	1,17	2,02	5,67	5,14
75 000	1,62	1,20	1,08	1,20	2,10	3,15	3,71
65 000	1,52	1,25	1,21	1,34	2,09	2,86	3,15
55 000	1,56	1,18	1,13	1,17	2,26	3,20	3,19
45 000	1,53	1,25	1,16	1,55	2,14	4,53	4,15
35 000	1,80	1,31	1,41	1,72	2,34	4,68	5,21
25 000	1,56	1,42	1,57	1,32	1,80	6,95	7,08
15 000	1,22	1,26	0,91	0,79	0,10	5,07	5,48
5 000 Qu	0,04	0,05	0,02	0,02	0,00	0,15	0,20
Teilchenzahl/Stunde . .	30,8	23,0	23,5	27,2	30,7	75,2	77,1

Stündliche Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Ionenmenge

Kurvennummer:		15	16	17	18	19	20	21
Registriernummer: Kammer: Spannung: Gas: Druck:		H ₇₀₀ —H ₇₂₀ Au-Draht 600 Volt N ₂ 760 mm	H ₇₂₁ —H ₇₃₃ Au-Draht 50 Volt N ₂ 760 mm	H ₇₃₅ —H ₇₄₅ Au-Draht 600 Volt N ₂ 570 mm	H ₇₄₆ —H ₇₅₇ Au-Draht 600 Volt N ₂ 760 mm	H ₇₅₈ —H ₇₆₉ Au-Draht 600 Volt O ₂ 760 mm	H ₇₇₀ —H ₇₇₁ Au-Draht 600 Volt CO ₂ 760 mm	H ₈₀₀ —H ₈₁₁ Cu-Draht 600 Volt N ₂ 760 mm
295 000 Qu		0,04	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00	0,07
285 000		0,02	0,04	0,02	0,00	0,18	0,00	0,07
275 000		0,06	0,08	0,04	0,00	0,22	0,23	0,07
265 000		0,08	0,02	0,08	0,07	0,18	0,11	0,07
255 000		0,29	0,06	0,06	0,22	0,13	0,00	0,07
245 000		0,20	0,08	0,20	0,29	0,09	0,00	0,26
235 000		0,18	0,22	0,16	0,36	0,44	0,00	0,20
225 000		0,35	0,24	0,16	0,22	0,62	0,34	0,33
215 000		0,43	0,24	0,34	0,14	0,48	0,46	0,39
205 000		0,31	0,28	0,24	0,36	0,53	0,46	0,46
195 000		0,49	0,47	0,32	0,43	0,53	0,34	0,65
185 000		0,44	0,63	0,36	0,50	0,53	0,80	0,45
175 000		0,41	0,51	0,54	0,50	0,84	0,57	0,91
165 000		0,55	0,61	0,42	1,01	0,93	0,90	1,43
155 000		0,73	0,91	0,60	1,01	0,90	0,40	1,62
145 000		1,48	0,99	1,16	1,87	2,34	0,68	2,60
135 000		3,93	1,68	2,50	7,01	5,51	2,05	5,07
125 000		8,78	3,77	6,54	8,70	8,46	5,34	6,75
115 000		8,11	8,98	7,74	7,51	7,09	7,56	5,91
105 000		6,72	9,76	5,96	6,62	5,37	7,08	7,01
95 000		5,27	7,19	5,28	5,47	4,50	6,46	8,25
85 000		5,02	6,13	4,58	4,82	4,20	6,00	8,79
75 000		4,07	5,22	3,54	4,68	3,70	5,58	8,57
65 000		3,55	4,03	4,14	3,85	3,60	5,07	8,90
55 000		3,51	4,05	4,50	3,60	4,05	5,32	7,92
45 000		4,53	4,84	5,42	3,95	5,24	5,94	7,34
35 000		5,43	5,24	5,94	4,46	6,67	7,50	7,99
25 000		7,12	7,73	8,22	7,70	4,49	5,90	10,84
15 000		4,92	4,60	5,20	4,89	3,55	3,30	5,33
5 000 Qu		0,12	0,00	0,04	0,00	0,53	0,00	0,13
Teilchenzahl/Stunde . .		77,1	77,8	74,2	78,4	79,0	76,1	101,8
Stündliche Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Ionenmenge.								

Kurvenummer: Registriernummer: Kammer: Spannung: Gas: Druck:	22	23	24	25	26	27	28
	H ₈₁₂ —H ₈₂₁ Cu-Draht 50 Volt N ₂ 760 mm	H ₈₂₂ —H ₈₂₉ Cu-Draht 600 Volt N ₂ 570 mm	H ₈₃₀ —H ₈₃₇ Cu-Draht 600 Volt N ₂ 760 mm	H ₈₃₈ —H ₈₄₆ Cu-Draht 600 Volt O ₂ 760 mm	H ₈₄₇ —H ₈₅₃ Cu-Draht 600 Volt CO ₂ 760 mm	H. Ziegert Cu-Blech 600 Volt CO ₂ 760 mm	H. Ziegert Zn-Rückstand 600 Volt CO ₂ 760 mm
295 000 Qu	0,00	0,06	0,00	0,22	0,00	—	—
285 000	0,08	0,09	0,00	0,32	0,07	—	—
275 000	0,08	0,09	0,00	0,00	0,00	—	—
265 000	0,17	0,09	0,00	0,16	0,00	0,01	—
255 000	0,17	0,33	0,51	0,22	0,26	0,05	—
245 000	0,08	0,09	0,26	0,27	0,07	0,11	—
235 000	0,17	0,24	0,26	0,32	0,13	0,10	—
225 000	0,08	0,44	0,26	0,38	0,26	0,08	—
215 000	0,08	0,65	0,26	0,27	0,20	0,09	—
205 000	0,50	0,71	0,51	0,54	0,33	0,22	0,38
195 000	0,17	0,68	0,77	0,60	0,27	0,25	0,54
185 000	0,50	1,04	1,03	0,87	0,40	0,14	0,38
175 000	0,67	1,04	1,03	0,92	0,53	0,25	0,62
165 000	0,42	1,12	1,54	1,46	0,59	0,30	0,46
155 000	0,92	1,21	1,54	2,22	0,99	0,88	1,38
145 000	1,43	1,48	1,79	4,05	1,12	1,32	3,31
135 000	2,10	2,78	2,09	4,16	2,78	1,13	1,15
125 000	3,28	4,08	5,26	5,14	3,03	0,95	1,92
115 000	6,64	6,60	5,05	5,14	4,95	1,14	5,15
105 000	7,31	6,67	5,90	5,24	5,06	0,63	4,92
95 000	6,39	8,90	6,67	6,43	5,46	0,72	2,00
85 000	6,76	10,77	9,21	7,24	5,71	0,59	0,62
75 000	7,14	10,18	8,46	5,69	6,69	0,39	1,54
65 000	9,16	10,21	9,49	7,06	5,53	0,70	1,62
55 000	8,66	8,96	8,21	6,05	7,24	0,40	2,77
45 000	9,92	9,40	8,75	6,70	5,72	0,49	1,85
35 000	9,33	9,65	9,50	8,43	7,70	0,54	1,62
25 000	9,83	10,44	10,51	6,80	7,05	0,57	1,62
15 000	5,55	7,07	7,18	5,08	6,21	0,07	1,15
5 000 Qu	0,00	0,21	0,00	0,22	0,07	—	—
Teilchenzahl/Stunde . .	98,5	116,3	102,8	99,8	83,3	12,1	35,0

Stündliche Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Ionenmenge.

Strahler U I, U II und Po findet sich das Maximum aus Abschnitt 11a I (65000 Quanten bei voller Sättigung) in der Cu-Kurve 27 und der des Zn-Niederschlags 29. Viel stärker tritt dieses Maximum aber in der Kurve des Zn-Rückstandes auf, so daß dort eine Anreicherung dieser strahlenden Substanz möglich gewesen zu sein scheint.

Kurvennummer:	29		30
Registriernummer:	H. Ziegert		G. Hoffmann
Kammer:	Niederschlag		Messing
Spannung:	600 Volt	Ionenmenge	80 Volt
Gas:	CO ₂		CO ₂
Druck:	760 mm		760 mm
245 000 Qu	0,28	—	—
235 000	0,45	—	—
225 000	0,41	226 200	0,00
215 000	0,52	215 800	0,32
205 000	0,69	205 400	0,32
195 000	0,79	195 000	0,77
185 000	0,52	—	—
175 000	0,52	184 600	0,58
165 000	0,62	174 200	0,58
155 000	1,83	163 800	0,52
145 000	2,66	153 400	1,35
135 000	4,24	143 000	1,68
125 000	3,31	132 600	1,87
115 000	3,72	122 200	2,32
105 000	2,17	111 800	4,00
95 000	1,97	101 400	3,68
85 000	2,97	91 000	5,87
75 000	1,76	80 600	4,06
65 000	1,10	70 200	3,94
55 000	1,72	59 800	3,61
45 000	1,48	49 400	4,45
35 000	1,17	39 000	3,61
25 000	1,24	28 600	3,35
15 000	1,38	18 200	3,23
5 000 Qu	—	7 800	1,87
Teilchenzahl/Stunde . .	~ 37,9		52,0

Stündliche Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Ionenmenge.

Ferner findet sich auch in Kurve 28 das Maximum aus Abschnitt 11, a II (85000 Quanten bei voller Sättigung), das dann bei Kurve 29 außerordentlich stark hervortritt. Demnach ist also auch hier eine Anreicherung der betreffenden Substanz möglich gewesen.

Als letztes ist noch auf das Maximum aus Abschnitt 14 (in CO₂ 35000 Quanten) einzugehen. In den Kurven 27 und 28 ist es gerade noch erkennbar. Doch auch Kurve 29 spricht nach dem Vorausgesagten zum mindesten nicht dagegen, daß man es auch hier als angedeutet ansieht. Bemerkte sei noch, daß alle diese Kurven unter einem Cu-Panzer gemessen wurden.

16. Vergleich mit einer Kurve von G. Hoffmann¹⁾. Weiterhin ist der Vergleich mit der ersten überhaupt mit einem Hoffmannschen Duanten-elektrometer gemessenen Kurve dieser Art aus dem Jahre 1915 interessant. Das Zahlenmaterial²⁾ dieser Kurve wurde auf den in dieser Arbeit üblichen Maßstab umgerechnet und ergab die Kurve 30 in Fig. 18. Diese Kurve ist ohne Panzer in einer aus Messing gedrehten Hohlkugel nahezu derselben Größe (3,86 cm Radius) wie die Kammern dieser Arbeit aufgenommen. Als

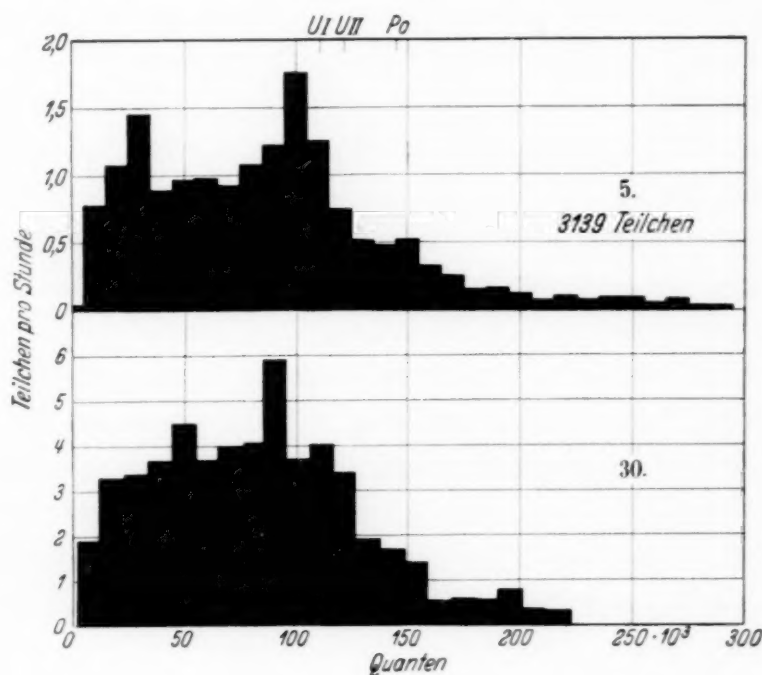


Fig. 18.

Kurve	Kammer	Volt	Gas	mm Hg	Teilchen pro Std.
30	Messing	80	CO ₂	760	52,0
5	Cu-Blech	50	CO ₂	760	15,8

G. Hoffmann (5).

Füllgas diente CO₂ „aus einem ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zusammengesetzten Kippschen Apparat entnommen“. Die Kammer-spannung betrug 80 Volt. Zum Vergleich sei Kurve 5 daneben gestellt. Um bei dieser geringen Kammer-spannung und damit auch Sättigung die Zuordnung der Maxima zu bestimmten Strahlern vornehmen zu können, wurde mit Hilfe des in Abschnitt 8a genannten Faktors die zugehörige Ionenmenge bei voller Sättigung errechnet. Bezieht man das Maximum 111800 Quanten auf Polonium, so nimmt der Faktor den Wert 4,0 an; bezieht man es dagegen auf Ra Em, so lautet der Faktor 3,6. Bezieht man

¹⁾ G. Hoffmann, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 435. — ²⁾ G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 62, 738, 1920.

das Maximum 91 000 Quanten auf U II, so erhält man 3.5. Damit sind diese beiden Maxima auf RaEm und U II zurückgeführt. Für den weiteren Verlauf der Kurve dagegen versagt jeder Deutungsversuch infolge zu geringen Umfangs der Statistik, wie ja die damalige Verteilungskurve auch nur erst orientierenden Charakter trug.

17. Welche Folgerungen ergeben sich für die weiteren Untersuchungen mit Ionisationskammern? Die vorliegenden Untersuchungen gestatten auch eine Antwort auf die Frage, ob Gold und Kupfer geeignete Baumaterialien für Ionisationskammern sind. Für Arbeiten mit Ionenmengen mit geringerer Größe ist von Kupfer abzuraten, da das Maximum von 65 000 Quanten von einem unbekannten Strahler herzurühren scheint, der stets mit Kupfer vergesellschaftet ist.

Gold scheint besser geeignet zu sein, da sich keinerlei Maxima zwischen 85 000 und 35 000 Quanten nachweisen ließen. Freilich muß man dann die sehr hohe Uranaktivität mit in Kauf nehmen und dementsprechend für eine einzelne Kurve eine hohe Teilchenzahl registrieren. Denn nach den bisherigen Erfahrungen scheint Gold stets uranhaltig zu sein. Unter allen Umständen ist aber bei größeren Ionisationskammern zur Verkleinerung der wirksamen Oberfläche durch Verwendung von Drahtgitterkammern zu raten. Vom elektrolytischen Niederschlagen eines Metalles als Kammeroberfläche ist wegen der im Verfahren liegenden Gefahr einer Verseuchung (Abschnitt 4b) abzuraten. Am besten wäre vielleicht die Verwendung von frisch aus Walzstahl gedrehten Kammern, wie sie Bearden (a. a. O.) vorschlägt; doch ist von einem Putzen mit irgendeinem Putzmittel abzuraten, falls man mit Unterdruck arbeiten will (Abschnitt 5). Die bei Stahl beobachteten $0,03 \text{ pro cm}^2/\text{h}$ lassen auch ohne Kenntnis der Stoßgrößen kaum die Annahme einer besonderen Beimengung wie bei Kupfer zu, zumal ja die durch einen noch unbekannten Vorgang ausgelösten kurzen Teilchen zu berücksichtigen sind. Insofern bedarf also auch die Annahme Bearden's, daß die $0,03$ Teilchen $\text{pro cm}^2/\text{h}$ nur aus dem Stahl stammen, einer Korrektur. Es ist im Gegenteil anzunehmen, daß bei so geringer Teilchenzahl ein großer Teil der registrierten Teilchen im Gase selbst ausgelöst wird.

Im übrigen muß man sich darüber klar sein, daß den Arbeiten über sehr schwache Aktivitäten starke Hindernisse entgegenstehen. Durch das Jahrzehnte dauernde Arbeiten der physikalischen Institute mit radioaktiven Substanzen sind die Institute so sehr infiziert, daß man eigentlich bei jeder derartigen Messung mit einem hohen Verseuchungsspiegel rechnen muß. Nur besonders glückliche Umstände sind es, die in Einzelfällen ein starkes Herabsinken der Verseuchung verursachen. Eine sichere Gewähr für einen

niedrigen Verseuchungsspiegel hat man nur dann, wenn man außerhalb der Institute in Gegenden mit geringerer Aktivität der Atmosphäre arbeitet, z. B. an der Küste oder noch besser auf Inseln in der See. Der Versuch, durch eine entsprechend umfangreiche Statistik auch bei höherer Verseuchung zu weiteren exakten Messungen zu kommen, muß nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit als aussichtslos erscheinen. Selbst die hier verwertete recht hohe Teilchenzahl konnte nicht die gewünschte hohe Genauigkeit liefern. Es ist wohl gelungen, vorhandene Strahler in ihren erzeugten spezifischen Ionenmengen eindeutig festzulegen und ihre Abhängigkeiten von Spannung, Gasart und Gasdruck zu bestimmen. Nicht gelungen aber ist, die Strahler *mengenmäßig* näher zu bestimmen. Es ließe sich wohl theoretisch darüber einiges aussagen (Abschnitte 5 und 4), jedoch erschienen die Messungen dieser Arbeit trotz der umfangreichen Statistik dem Verfasser infolge der hohen Verseuchung nicht so sicher, daß eine Aussage über den wirklichen prozentualen Anteil der einzelnen Substanzen an der Gesamtverseuchung möglich erschien. Der beste Beweis für die Verwaschung der Kurven ist die Unmöglichkeit, die Elemente U I und U II so nachzuweisen, daß ihr Mengengleichgewicht deutlich wird (Abschnitte 11a, II und III). In allen Fällen, wo das eine dieser Elemente als vorhanden sicher nachzuweisen ist, ist stets die Annahme, daß das andere ebenfalls anwesend ist, auch aus den vorliegenden Kurven gegeben. Jedoch ist die mengenmäßige Eingrenzung der Elemente nicht möglich.

Herrn Professor Dr. G. Hoffmann habe ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die stete Teilnahme an ihrem Fortgang zu danken.

Herrn Professor Dr. Smekal danke ich für sein wohlwollendes Interesse, während ich Herrn Privatdozent Dr. H. Pose für vielfache tatkräftige Unterstützung sehr dankbar bin.

Ein Teil der Hilfsapparate und der Batterien war von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt, denen hierfür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Halle-Wittenberg, Inst. f. Experimentalphysik d. Martin-Luther Univ.

Über die Ursache der anomalen Verschiebungen im Starkeffekt des Wasserstoffs.

Von **Walter Steubing** und **Paul Jäkel** in Breslau.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1934.)

Es wird gezeigt, daß die von Steubing entdeckten Anomalien im Starkeffekt von Wasserstoff weder von Änderungen in den Entladungsbedingungen noch Verunreinigungen herrühren und daß sie überhaupt unabhängig sind von Vorgängen im elektrischen Feld. Es liegt hier eine neue Eigenschaft der Wasserstoffkanalstrahlkatode vor, deren Frequenzen durch mechanische Stöße im Kanalstrahlenbündel Veränderungen erleiden.

Beobachtungen des einen von uns haben gezeigt, daß es nicht zwecklos ist, auch bei kleinen Feldstärken auf die genaue Lage der Komponenten im Spektrum, nicht nur auf ihre relative Lage zueinander zu achten. Es wurde nämlich beobachtet, daß das Stark-Effektbild gelegentlich Rotverschiebungen zeigte, die das Zehnfache des theoretisch zu erwartenden Effektes

zweiter Ordnung und mehr betrug.

Während also z. B. die Komponenten von H_β in einem Feld von 60 kV/cm nur eine Rotverschiebung von 0,03 Å zeigen dürften, wurden Verschiebungen von 0,3 bis 1,0 Å maximal beobachtet (s. Fig. 1).

Aber schon die Tatsache, daß diese Verschiebungen scheinbar wahllos kamen und gingen, ließ vermuten, daß sie die Folge irgendwelcher unerwünschter Störungen waren, die mit dem eigentlichen Effekt des elektrischen Feldes auf das Wasserstoffatom nichts zu tun hatten. Wie störend diese Erscheinungen sein können, geht besonders aus der Arbeit von L. Kassner¹⁾ über die Bestimmung des Aufspaltungsfaktors hervor. Wenn auch der aus vielen Aufnahmen gemittelte Wert für den Aufspaltungsfaktor

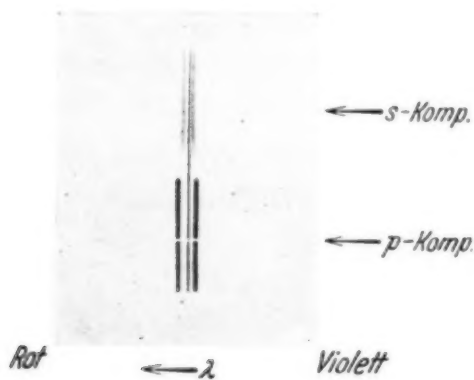


Fig. 1.

erwünschter Störungen waren, die mit dem eigentlichen Effekt des elektrischen Feldes auf das Wasserstoffatom nichts zu tun hatten. Wie störend diese Erscheinungen sein können, geht besonders aus der Arbeit von L. Kassner¹⁾ über die Bestimmung des Aufspaltungsfaktors hervor. Wenn auch der aus vielen Aufnahmen gemittelte Wert für den Aufspaltungsfaktor

$$a = \frac{3 h}{8 \pi^2 \cdot c \cdot 300 \cdot m \cdot e} [\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{g}^{-1/2} \cdot \text{sec}]$$

($\Delta \nu = a \cdot n \cdot F$, F in V/cm, n = Nummer der Komponente) mit $6,44 \cdot 10^{-5}$ gut mit dem theoretischen übereinstimmt, so ist doch die Streuung der

¹⁾ L. Kassner, ZS. f. Phys. **81**, 346, 1933.

Einzelwerte größer als bei der erzielten Präzision der Messung zu erwarten war. Da bei einer Reihe von Aufnahmen die „Rotverschiebung erster Ordnung“ sehr deutlich vorhanden war, wird dort vermutet, daß vielleicht mit dieser auch eine geringe Änderung des Aufspaltungsfaktors Hand in Hand geht. Es war daher auch von Interesse, der Ursache solcher Störungen nachzugehen, um sie für Präzisionsmessungen ausschließen zu können.

Das einzige, was man nach den vorhandenen Beobachtungen zunächst über die „Rotverschiebung erster Ordnung“ aussagen konnte, war, daß sie stets gemeinsam mit einer starken Verbreiterung und Verwaschenheit der Komponenten auftritt. Dies geht so weit, daß bei geringerer Dispersion die Komponenten nicht mehr getrennt erscheinen. Nach den Versuchsbedingungen stand fest, daß die Ursache hierfür nicht in irgendwelchen Feldschwankungen oder ähnlichem bestand. Es waren vielmehr alle maßgebenden Faktoren genauestens konstant gehalten worden; trotzdem waren die Resultate nicht gleichartig: auf der einen Aufnahme relativ schmale Komponenten mit scharfen Rändern, auf der anderen breite mit diffusen Rändern¹⁾. Ferner lagen noch Beobachtungen von W. Steubing vor, wonach eine vorhandene Rotverschiebung durch Anlegen eines Magnetfeldes, dessen Kraftlinien parallel zu den elektrischen lagen, erheblich vergrößert werden konnte.

Apparatur und Untersuchungsmethode. Zu den Messungen wurden Entladungsröhren aus Quarz benutzt. Der Abstand von der Anode zur Kathode betrug etwa 20 cm; die lichte Weite etwa 25 mm. Die Anode wurde durch eine Wasserkühlung gekühlt; ebenso die Kathode und der mit Sieglack gekittete Schliff oberhalb der Kathode. Dieser Schliff diente dazu, die Kathoden bequem herauszunehmen und austauschen zu können. Die Formen der Kathoden waren verschieden, dem jeweiligen Zweck entsprechend. Sie sind unten näher beschrieben. Gemeinsam war allen der Topf mit der Siebplatte (Fig. 2).

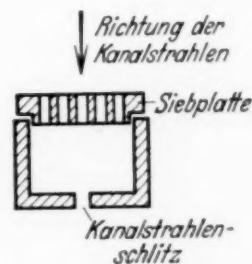


Fig. 2.

Diese Form hatte sich besser bewährt als ein einfacher Schlitz in der Kathode. Sie zeigte keinerlei Störung des Entladungsvorganges vor der Kathode. Der Durchmesser der Sieblöcher betrug 2 mm. Die Löcher waren in Reihen, diese wieder „auf Luke“ und so dicht als möglich nebeneinander gesetzt. Die Entladungsspannung für das Rohr wurde einer Stabilivoltanlage, bestehend aus einem Wechselstromgenerator von 50 Perio-

¹⁾ Vgl. L. Kassner, l. c. S. 360, Fig. 7.

den, Lufttransformator, Gleichrichtern und Kondensatoren von $0,1 \mu\text{F}$ in Greinacher-Schaltung entnommen. Die Entladungsspannung betrug 6000 Volt. Sie wurde an einem Braunschen Voltmeter abgelesen. Davon *vollkommen unabhängig* regulierbar war die Hochspannung für das anzulegende Feld. Sie wurde ebenfalls einer Stabilivoltanlage entnommen, die von einer 500 Perioden-Maschine und entsprechendem Transformator gespeist wurde. Gemessen wurde sie mit einem Hochspannungsvoltmeter nach Starke und Schröder, welches gestattete, sie auf 1% genau abzulesen. Diese Ablesegenauigkeit wurde auch voll ausgenutzt. Denn während der Aufnahmen wurde dauernd jede Spannungsschwankung sofort ausgeglichen durch Nachregulieren der Erregerspannung der 500 Perioden-Maschine an einem Regulierwiderstand. Meist war allerdings das Feld so frei von Funkenbildungen und die Entladung im Rohr so ruhig, daß ein Nachregulieren des Feldes kaum nötig wurde. Als Vakuumpumpe diente eine Volmersche Quarz-Stufenpumpe. Es wurde stets mit strömendem H_2 gearbeitet. Der Wasserstoff wurde einer Stahlbombe entnommen und in ein Vorratsgefäß mit etwa 760 mm Hg-Druck abgefüllt. Das Nachströmen des H_2 ins Rohr wurde mit Hilfe eines Nadelventils so einreguliert, daß im stationären Gleichgewicht zwischen Abpumpen und Nachströmen ein Druck von einigen Hundertsteln mm Hg sich einstellte. Druckänderungen, die sich ja an der Entladungsspannung bemerkbar machten, wurden mit Hilfe des Nadelventils ausgeglichen.

Beobachtet wurde stets an H_β , und zwar im Transversaleffekt; d. h. die Beobachtungsrichtung stand senkrecht zur Kanalstrahlen- und Kraftlinien-

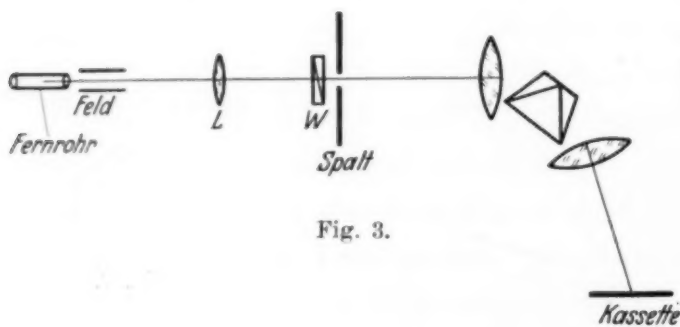


Fig. 3.

richtung. Als Plattenmaterial dienten Ilford Golden-Iso-Zenith-Platten. Das Feld wurde mit einer Linse von 15 cm Brennweite in natürlicher Größe auf den Spektrographenspalt abgebildet

(Fig. 3). Kurz vor dem Spalt befand sich eine Wollaston-Platte W , welche die s - und p -Komponenten trennte. Es entstanden also auf dem Spalt übereinander liegend zwei Bilder des Feldes, von denen das eine die s -, das andere die p -Komponenten lieferte. Das Wollaston-Prisma war so geschnitten, daß die austretenden, polarisierten Strahlen symmetrisch zur Richtung des einfallenden Strahles lagen und in einem Winkel von 4° divergierten.

Der Spektrograph ist nach Angaben von W. Steubing gebaut worden. Eine genaue Beschreibung befindet sich in den Ann. d. Phys. 58, 66ff., 1919. Benutzt wurde er mit einem großen Compound-Prisma. Die Dispersion betrug bei H_β 15,8 Å/mm. Die Aufnahmen wurden mit 0,02 mm Spaltbreite gemacht. Der große Vorzug des Spektrographen liegt in seiner hohen Lichtstärke. Auf diese kam es aber hier besonders an. Denn nur bei kurzen Belichtungszeiten war es möglich, in angemessener Zeit die große Anzahl von Spektralaufnahmen durchzuführen, die zur Orientierung über den oben beschriebenen Effekt notwendig wurden. Unter den günstigsten Bedingungen konnten die Aufnahmen mit 10 Minuten Expositionszeit gewonnen werden. Es dürfte dies wohl eine Rekordzeit für Stark-Effektaufnahmen nach der Kanalstrahlenmethode darstellen. Sie ist außer durch die lichtstarke Optik durch die hohe Kanalstrahlenintensität des Rohres bedingt. Der Betriebsstrom der Röhre beträgt dabei nur 19 mA; er kann indessen ohne Schwierigkeiten auf 45 mA gesteigert werden.

Um die Lage des Aufspaltungsbildes beurteilen zu können, wurde auf jeder Aufnahme auch die unzerlegte Linie H_β aufgenommen. Hierzu wurde nicht das Kanalstrahlenlicht selbst bei abgeschaltetem Feld benutzt, sondern es wurde das Licht der positiven Säule eines sehr großen Geisler-Rohres über einen mattweißen Schirm diffus auf den Spalt geworfen¹⁾. Dieses Vergleichsrohr wurde ebenfalls mit der oben beschriebenen Hochspannungsgleichstromanlage betrieben. Der Vorteil, den das Geisler-Rohr bietet, liegt in der Schärfe der Linie und in der Kürze der Belichtungszeit (5 sec).

Auf den wiedergegebenen Spektrogrammen sind nur die vier stärksten Komponenten (s_4, s_6, p_8, p_{10}) zu erkennen. Die Entfernung von einer langwelligen Komponente zur entsprechenden kurzwelligen beträgt bei 60000 V/cm je nach der Nummer der Komponente 0,5 bis 1 mm auf der Platte. Beurteilt wurden die Aufnahmen subjektiv unter einer fünffach vergrößernden Lupe bzw. einem Mikroprojektionsapparat; zum Teil wurden sie mit Hilfe eines Registrierphotometers ausgemessen. Gerade bei den hier vorliegenden Größenverhältnissen ist das Auge für geringe Unsymmetrien des Bildes sehr empfindlich. Noch ein Abweichen der Vergleichslinie um nur 0,02 mm auf der Platte von der genauen Symmetrielage wird deutlich wahrgenommen.

Einer solchen Verschiebung entsprechen bei H_β 0,3 Å. Das ist das Zehnfache des Starkeffektes zweiter Ordnung bei der verwendeten Feldstärke. Der Effekt zweiter Ordnung kann also nur Verschiebungen von

¹⁾ Vgl. L. Kassner, l. c.

0,002 mm bewirken; er liegt damit in unserer Anordnung außerhalb jeder Beobachtbarkeit und braucht daher nie berücksichtigt zu werden. Dagegen sei nochmals hervorgehoben, daß als stärkste Verschiebungseffekte Rotverschiebungen von 1 \AA beobachtet wurden.

Es sei im folgenden der hier untersuchte Effekt stets als „Verschiebungseffekt“ bezeichnet. Die in früheren Mitteilungen gelegentlich benutzte Bezeichnung „Rotverschiebung erster Ordnung“¹⁾ ist nach den vorliegenden Untersuchungen insofern irreführend, als sie ignoriert, daß ebenso gut auch beträchtliche Violettverschiebungen auftreten können. Diese Tatsachen wurden allerdings erst im Verlauf dieser Arbeit klargestellt. Ein Beispiel starker Violettverschiebung zeigt Fig. 4 ($s = \text{Komponenten!}$).

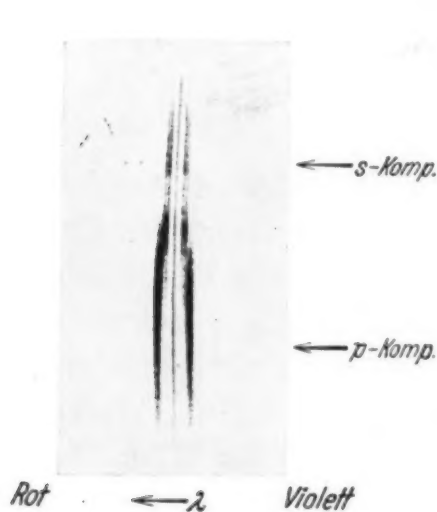


Fig. 4.

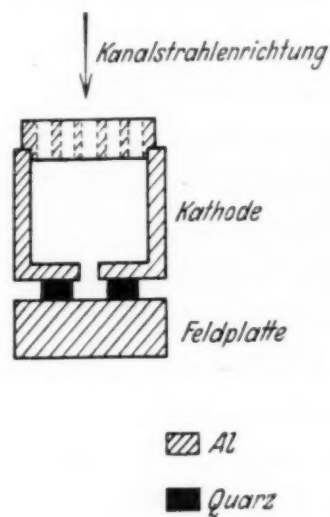


Fig. 5.

Es sei noch erwähnt, daß sogar Fälle beobachtet wurden, in denen s - und p -Komponenten Verschiebungen nach verschiedenen Richtungen zeigten. Die ganze Erscheinung ist also recht kompliziert und durchaus nicht nur auf starke Rotverschiebungen beschränkt.

Abhängigkeit von Feldstärke und Kanalstrahlgeschwindigkeit. Es war wichtig, zunächst zu wissen, ob der Effekt entscheidend von der Größe des angelegten Feldes abhinge. Daher wurden anfangs Aufnahmen, die eine Verschiebung zeigten, sofort mit anderen Feldstärken wiederholt. Es zeigte sich, daß der Verschiebungseffekt in gleicher Größenordnung innerhalb des Untersuchungsgebietes von 20 bis 100 kV/cm auftreten kann. Daher genügte es, bei den späteren Aufnahmen stets mit derselben Feldstärke von 60000V/cm zu arbeiten. Allerdings ist das Vorhandensein überhaupt eines elektrischen Feldes für den Verschiebungseffekt notwendig. Denn das

¹⁾ L. Kassner, l. c.

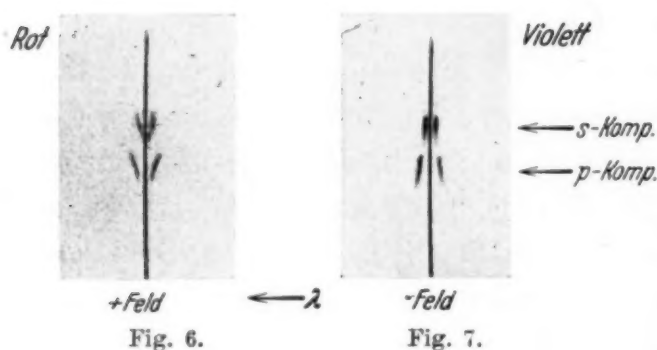
unaufgespaltene Kanalstrahlenlicht zeigte niemals eine Verschiebung. Überzeugend ließ sich dies aber erst nachweisen, als die Ursachen für das Auftreten der Verschiebungen geklärt waren (s. unten). Dagegen erwies sich die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen als einflußlos. Es wurde hierfür die Entladungsspannung des Rohres zwischen 3000 und mehr als 10000 Volt variiert, ohne daß Änderungen der Verschiebungen eintraten.

Elektrische Ladungen. Als Ursache des Verschiebungseffektes konnte nur etwas in Frage kommen, was schwer zu beeinflussen war, bzw. was sich sehr leicht, scheinbar von selbst verändern konnte. Alle Versuche lehrten immer wieder, daß ein einmaliges Öffnen und Schließen des Rohres zwecks Reinigung genügen konnte, um das Bild völlig zu verändern, obgleich alle Versuchsbedingungen nach bestem Wissen in der alten Weise wiederhergestellt worden waren. Es wurde daher an die Möglichkeit irgendwelcher elektrischer Ladungen des Feldraumes oder der Wände gedacht, die sich eventuell in sehr wechselnder Weise ausbildeten.

Zu den Untersuchungen über elektrische Aufladungen, Ladungsträger usw. wurde eine Kathode benutzt, deren Form Fig. 5 zeigt. Es liegt hier also eine Parallelfeldanordnung vor; d. h. Kanalstrahl- und Feldrichtung sind parallel zueinander. Der obere Teil der Kathode ruht auf zwei eben geschliffenen Quarzplättchen von 1,5 mm Höhe, deren Dicke genau gemessen worden war, und die den Abstand der Feldplatten fixieren. Die Beobachtungsrichtung ist senkrecht zur Papierebene. Da für die Beurteilung der Spektrogramme das Zusammenbrechen des Feldes an seinem oberen Teil infolge des Kanalstrahlenschlitzes störend war, wurde der Schlitz durch einen Rost ersetzt. Die Roststäbe bestanden aus 0,25 mm starkem Aluminiumblech und lagen senkrecht zur Beobachtungsrichtung. Die Zwischenräume betrugen ebenfalls 0,25 mm, die Länge der Rostschlitze 6 mm. Der Rost besaß 28 Stäbe und gab damit mindestens dieselbe Kanalstrahlenintensität wie vorher der eine Kanal. Dadurch aber, daß die Roststäbe quer zur Beobachtungsrichtung standen, war ein Hineinsehen in den Raum, in dem die Feldstärke Null herrscht, ausgeschlossen. Bei Benutzung eines Kanals ist dieses Hineinblicken niemals zu vermeiden wegen der endlichen Öffnung des Abbildungskegels. Ganz unvermeidbar wird es aber bei der Abbildung durch eine Wollaston-Platte hindurch. Denn diese bewirkt, daß die Strahlenbündel, welche die Abbildung der s - und der p -Komponenten liefern, nicht zusammentallen, sondern einen Winkel miteinander bilden. Die s - und p -Komponenten stammen also aus verschiedenen Bereichen des Feldes, die nur zum Teil übereinander greifen. Bei den Aufnahmen wurde so justiert, daß das Abbildungsbündel der p -Komponenten

symmetrisch zur optischen Achse lag. Daher blickten dann die *s*-Komponenten von unten auf den Rost. Die Einstellung des Rohres geschah in der Weise, daß man das Feld von außen mit monochromatischem Licht — benutzt wurde eine Quecksilberlampe — sehr hell beleuchtete und dann bei völlig geöffnetem Spektrographenspalt wie in einer Kamera die Bilder (*s* und *p*) des erleuchteten Feldes betrachtete.

Bei den Aufnahmen wurde nun folgendes beobachtet: Wenn die Quarzplättchen so weit als möglich auseinander lagen (etwa 8 mm), zeigten die Aufnahmen das gewöhnliche Bild, nämlich Komponenten, die parallel zur Vergleichslinie liefen. Legte man aber die Quarzplättchen in einem Abstand von nur 2 mm voneinander, so zeigten die Aufnahmen schräg liegende Komponenten, entsprechend einer völligen Inhomogenität der Feldstärke. Zwei solche Aufnahmen sind in den Fig. 6 und 7 wiedergegeben. Sie unter-



scheiden sich nur im Feldvorzeichen; und zwar ist als $+$ -Feld ein solches bezeichnet, bei dem die Spannungsplatte positiv gegenüber der geerdeten Kathode aufgeladen ist. Das obere Ende der Spektrallinien auf der Figur entspricht dem oberen

Teil des Feldes, also dem Teil an der Kathode. Man sieht, daß hier das Zusammenfallen des Feldes infolge des Kanalstrahlenschlitzes vollkommen beseitigt ist.

Eine Inhomogenität des elektrischen Feldes läßt sich stets durch Annahme von Raumladungen erklären. Auch hier könnte man zunächst an eine solche Erklärung denken, zumal die genauere Betrachtung zeigt, daß beide Fälle, sowohl Fig. 6 als auch Fig. 7 sich durch die Annahme positiver Raumladungen erklären ließen. Denn es gilt, wenn man einmal den vereinfachten Fall unendlich ausgedehnter Feldplatten annimmt, bei dem also die Feldstärke nur von der Richtung der Plattennormalen abhängt:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} = 4\pi \rho.$$

Es sei die Richtung von der Spannungsplatte zur Kathode als positive x -Richtung genommen. Dann haben wir im Falle des $+$ -Feldes positive Feldstärke, die mit wachsendem x monoton zunimmt. Also $\partial \mathcal{E} / \partial x > 0$. Im Fall des $-$ -Feldes haben wir negative Feldstärke, die mit wachsendem x

dem Betrage nach abnimmt, wie Fig. 7 zeigt. Also ist wiederum $\partial \mathcal{E} / \partial x > 0$, d. h. beide Fälle würden zur Annahme positiver Raumladungen führen. An sich wäre es nun wohl vorstellbar, daß selbst in unmittelbarer Nähe einer entgegengesetzt geladenen Platte starke Raumladungen auftreten, wenn nämlich in genügend starker Weise für Nachschub neuer Ladungsträger gesorgt wird und gleichzeitig diese selbst noch im Moment ihrer Vernichtung neue Träger schaffen, z. B. durch Aufprall. Beides ist hier an sich erfüllt.

Trotzdem dürfte diese Erklärung hier nicht die richtige sein. Zwei Tatsachen wurden nämlich beobachtet, die hiermit nicht im Einklang stehen. Zum ersten war die Schräglage der Komponenten auch bei *weitem* Abstand der Quarzplättchen voneinander (8 mm) vorhanden, wenn man die leuchtende Schicht des Feldes, die unmittelbar der einen Quarzplatte anliegt, auf den Spalt abbildete. Zum anderen wurde in mehreren Fällen beobachtet, daß der Neigungssinn der Komponenten beim Umkehren des Feldes derselbe blieb. Hier müßte also bei der einen Feldrichtung sogar eine negative Raumladung angenommen werden, um diese Erscheinung zu erklären. Das Auftreten negativer Raumladungen in dieser Feldanordnung dürfte aber ausgeschlossen sein. In diesen Ausnahmefällen zeigten die Quarzplättchen beim Öffnen des Rohres einen Beschlag von zerstäubtem Aluminium. Ein Reinigen der Plättchen genügte, um die normalen Verhältnisse wiederherzustellen. Hieraus geht deutlich hervor, daß die Beschaffenheit der Oberfläche der Quarzplättchen zusammen mit der Beobachtung in ihrer unmittelbaren Nähe für die Feldverzerrung wesentlich ist. In der Tat erklärt die Annahme einer starken positiven Aufladung der Quarzplättchen die Feldverzerrung ebenfalls. Fig. 8 zeigt schematisch die Lage der Äquipotentiallinien in diesen beiden Fällen und läßt erkennen, wie bei —-Feld die maximale Feldstärke an der Spannungsplatte, bei + -Feld an der Kathode liegt. Man sieht auch ohne weiteres ein, daß diese Verhältnisse

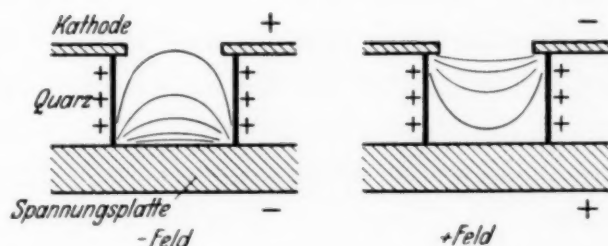


Fig. 8.

qualitativ erhalten bleiben, wenn die Quarzplättchen weit auseinander gelegt werden und an einer Platte entlang visiert wird. Schließlich erkennt man, daß die Feldverzerrung unabhängig vom Feldvorzeichen wird, wenn die Quarzplatten einen starken metallischen Beschlag erhalten haben, der in leitenden Kontakt mit einer Feldplatte gekommen ist. Es wurde auch der Versuch unternommen, diese Aufladung der Quarzplatten direkt

an einem sehr empfindlichen Einfadenelektrometer nachzuweisen. Dazu mußte aber erst Luft ins Rohr gelassen, das Rohr aufgekittet und die Kathode herausgenommen werden. Dann erst konnten die Quarzplättchen herausgenommen und am Elektrometer geprüft werden. Es war daher nicht verwunderlich, daß keine klaren Resultate erzielt wurden. Die meisten beobachteten Ladungen waren von der Größe der Aufladungen, die das Quarzplättchen schon bei der geringsten Reibung an irgend etwas, durch Abheben von dem Metall, oder auch durch bloßes Anblasen erhalten kann. Wahrscheinlich wurden also die Ladungen stets schon durch das Hineinströmen der Luft beim Öffnen des Rohres vernichtet.

Zur besseren Klärung wurden Versuche unternommen, bei denen die vorher massiven Feldplatten durch Aluminiumdrahtgeflecht ersetzt waren. (Stärke des Drahtes 0,1 mm, freie Öffnung der Maschen $0,3 \times 0,3 \text{ mm}^2$.) Hier war also für freie Diffusion gesorgt und auch die Kanalstrahlen konnten ungehindert hindurchfliegen. Auch in diesem Fall traten aber dieselben Feldverzerrungen ein. Raumladungen dürften hier aber noch etwas unwahrscheinlicher sein als vorher. Schließlich zeigten Aufnahmen, bei denen die 1,5 mm hohen Quarzplättchen ersetzt waren durch 0,5 mm hohe mit darunterliegenden 1 mm hohen Aluminiumplättchen *genau* dasselbe Bild der Aufspaltung wie die hohen Quarzplättchen allein. Es findet also trotz der Aluminiumplättchen kein plötzliches Absinken der Feldstärke auf Null statt. Die Schräglage der Komponenten ist jetzt natürlich unabhängig vom Feldvorzeichen, nur abhängig davon, ob das Aluminiumplättchen mit der Kathode oder der Spannungsplatte Kontakt hat.

Was nun die Frage der Verschiebungen bei diesen Aufnahmen angeht, so läßt sich nur feststellen, daß bei den zahlreichen Aufnahmen dieser Art keinerlei Gesetzmäßigkeit zutage trat. Die *p*-Komponenten zeigten fast immer Symmetrie, die *s*-Komponenten dagegen manchmal geringe Verschiebungen nach Violett (vgl. z. B. Fig. 7). Im ganzen muß also gefolgert werden, daß die hier beschriebenen Aufladungserscheinungen mit der Ursache des Verschiebungseffektes offenbar in keinem Zusammenhang stehen. Dieselben Versuche wurden auch mit Helium ausgeführt an den Linien 4387, 4471 und 4922 Å. Diese Linien zeigten die gleichen Feldverzerrungen sowie deren Umkehr mit der Feldrichtung wie H_{β} . *Irgendwelche Verschiebungen des normalen Aufspaltungsbildes des Heliums wurden dagegen niemals beobachtet.*

Glühlektronen, Protonen. Da also Raumladungen im Feld normalerweise nicht auftreten, mußte die Frage, ob elektrische Ladungsträger einen Einfluß auf den Verschiebungseffekt ausüben können, in anderer Weise

entschieden werden. Es wurden zu diesem Zweck Ladungsträger von einer besonderen Quelle aus seitlich in das Feld geschossen. Fig. 9 zeigt die Form der Kathode und schematisch die verwendete Anordnung. Die Form der Kathode ist dem verwendeten Quarzrohr eng angepaßt. Die geerdete Feldplatte war durchlöchert (20 Löcher von 0,5 mm Durchmesser) und ihr gegenüber ein Quarzrohr angesetzt. In dieses konnte nach Bedarf eine Glühkathode oder eine zweite Anode eingesetzt werden. Der Glühelktronenstrom im Feld wurde an dem Milliampereometer als Differenz der Ströme mit und ohne Feld abgelesen. Benutzt wurden Ströme bis zu 1,3 mA. Ein Einfluß auf das Aufspaltungsbild war nicht zu bemerken. Auch Variationen der Elektronengeschwindigkeit zeigten keinen Einfluß.

Diese selben Versuche wurden auch mit einer seitlich eingesetzten zweiten Anode ausgeführt. In diesem Fall werden nun nicht nur positive Ladungsträger ins Feld geschossen, sondern es tritt noch ein zweites Bündel von Kanalstrahlen durch die Löcher der Erdplatte ins Feld ein. Während eine

Veränderung an den Kanalstrahlen aus dem Hauptrohr nicht zu beobachten war — sie zeigten mit und ohne Seitenanode eine sehr deutliche Rotverschiebung — zeigten die Kanalstrahlen der Hilfsanode im selben Felde *keine* Verschiebung. Sie wiesen natürlich deutlich die Umkehr der Intensitätsdissymmetrie¹⁾ mit Umkehr des Feldes auf, da ja für sie Parallelfeldanordnung vorliegt. Auch eine Aufnahme mit der Seitenanode allein zeigte symmetrische Komponenten. Es ist im Zusammenhang mit Späterem interessant, hier festzustellen, daß also *im selben Felde verschiedene Resultate erhalten werden, je nach dem Weg, den die Kanalstrahlen vor Eintritt ins Feld zurückgelegt haben.*

Schließlich wurden noch Versuche ausgeführt, bei denen die Hilfsanode senkrecht unter der Kathode lag. Die Kanalstrahlen liefen also jetzt gegeneinander. Hierfür mußte eine kleine Änderung an der Kathode angebracht werden. So wie Fig. 9 die Kathode zeigt, liegt der kleine Aluminiumfuß, auf dem die Quarzplatte ruht, an + 6000 Volt. Er wurde für die neuen Versuche mit einem 1 mm breiten Schlitz versehen und an der Erd-

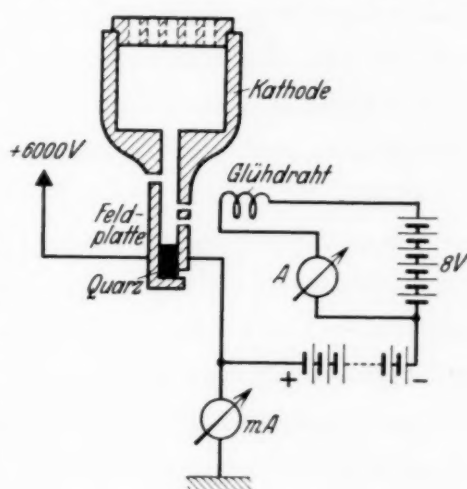


Fig. 9.

¹⁾ J. Stark, Ann. d. Phys. **43**, 972, 1914.

platte befestigt, damit die Kanalstrahlen von unten auch gegen Erde beschleunigt wurden und daher die Apparatur mit beiden Feldrichtungen benutzt werden konnte. Die Quarzplatte, die den Abstand der Feldplatten fixiert, wurde durch zwei kleine nur seitlich sitzende Stücke ersetzt. Die Aufnahmen zeigten keinen deutlichen Erfolg. Es kann hier vorliegen, daß sich ein stärker und ein schwächer nach Rot verschobenes Bild überdecken, so daß der Gesamteindruck einer geringeren Rotverschiebung entsteht, als wenn nur das Bild der „oberen“ Kanalstrahlen betrachtet wird. Im Gegensatz hierzu waren bei der vorigen Anordnung die „seitlichen“ Kanalstrahlen deutlich von den anderen zu unterscheiden, da sie nur an der Stelle der Löcher auftraten und dort einseitige, weil nämlich symmetrisch zur Vergleichslinie liegende Verdickungen der verschobenen Komponenten bewirkten.

Es sei noch erwähnt, daß auch Versuche, bei denen α -Teilchen ins Feld geschossen wurden, keinen Einfluß zeigten. Es war hierfür ein Poloniumpräparat — Po auf Cu aufgetragen — hinter einer Feldplatte aus Aluminiumdrahtnetz angebracht worden. Fig. 10 zeigt die Ausführung. Das Poloniumblech selbst konnte also von den Kanalstrahlen nicht direkt getroffen werden.

Reinheit des Gases, Beschaffenheit der Feldplatten. Die immer wieder beobachtete Tatsache, daß das Rohr nach einer Öffnung und gründlichen Reinigung aller Teile von Metall- und eventuell Kohlenstoffbeschlägen mit Königswasser bzw. Flußsäure und Xylol nachher andere Resultate ergab, obgleich alle Anordnungen, die irgendwie Bedeutung haben konnten, peinlichst konstant gehalten worden waren, ließ ferner den Verdacht aufkommen, daß vielleicht geringe Verunreinigungen des Gases oder Veränderungen an den Oberflächen der Feldplatten von Einfluß sein könnten. Es war z. B. denkbar, daß die Elektroden viel Luft adsorbierten, wenn das Rohr einmal längere Zeit unbenutzt offen gestanden hatte, und diese Luft dann in den ersten Betriebsstunden langsam abgegeben wurde. Umgekehrt zeigen nämlich Elektroden, die dauernd in H_2 benutzt wurden, bei Verwendung in anderen Gasen noch nach vielen Betriebsstunden eine Abgabe von solchen Mengen Wasserstoffs, daß H_β mit allen Komponenten intensiv im Feld erscheint, obgleich sonst keine Spur von H_2 im Rohr vorhanden ist. Ferner mußte in Betracht gezogen werden, daß vielleicht irgendeine der Kittungen und Dichtungen mit Hahnfett gelegentlich durch stärkere Erwärmung Kohlenwasserstoffe abgab. Sogar Luft in ganz kleinen Spuren infolge einer Undichtigkeit konnte als Verunreinigung in Frage kommen, da die Quecksilberdiffusionspumpe auch dann noch Hochvakuum aufrecht erhalten kann, wenn die Undichtigkeit nur genügend klein ist.

Es wurden daher in einer langen Reihe von Versuchen dem Wasserstoff geringe Mengen von Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf *regulierbar* beigemengt. Da stets mit strömendem H_2 gearbeitet wurde, wurde auch das Zusatzgas durch ein zweites Nadelventil hindurch aus einem Vorratsgefäß bezogen. Die Stärke des Zusatzes wurde so gewählt, daß noch gerade H_β in leidlicher Intensität in den Kanalstrahlen erschien. Der Stickstoff wurde aus Natriumacid gewonnen. Bei den Versuchen mit Wasserdampf wurde als zweites Vorratsgefäß ein solches benutzt, in dem das Wasser bzw. KOH oder Perhydrol mit flüssiger Luft eingefroren werden konnte, um zunächst die Apparatur evakuieren zu können. KOH und Perhydrol geben beide bei kleinen Drucken sehr viel Wasserdampf ab, der ja im Entladungsrohr sofort in seine Bestandteile dissoziiert. Bei einigen Versuchen wurde auch direkt Bombensauerstoff verwendet.

Alle diese Versuche ließen erkennen, daß die Reinheit des Gases mit dem Auftreten des Verschiebungseffektes *in gar keinem* Zusammenhang steht.

Dasselbe ist von der Oberflächenbeschaffenheit der Feldplatten zu sagen. Hierbei wurden Platten aus den verschiedensten Materialien wie Al, Cu, Fe, Ni und Holzkohle untersucht. Die Platten konnten in der Kathode der Fig. 10 an Stelle des Aluminiumrahmens eingesetzt werden.

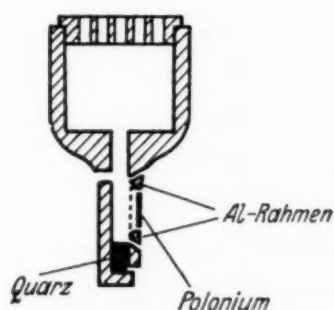


Fig. 10.

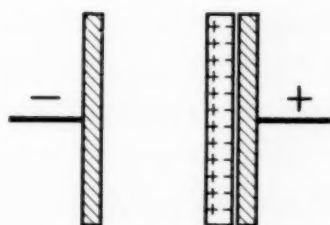


Fig. 11.

Die gegenüberliegende Spannungsplatte war stets vollständig aus dem zu untersuchenden Material gefertigt. Bei den Aluminium- und Holzkohlenelektroden wurde außerdem eine völlige Entgasung durch Erhitzen auf $500^\circ C$ im Hochvakuum vorgenommen (zu diesem Ausheizen diente ein besonderes Rohr). Bei den Holzkohlenplatten wurde auch eine Beladung mit Argon und mit Jod ausgeführt. Nachdem die Platten im Hochvakuum stark erhitzt worden waren, wurde der Hahn zur Pumpe geschlossen und durch einen anderen Hahn Argon bzw. Joddampf einströmen gelassen. In diesem Gas blieben die Platten mehrere Stunden bis zur völligen Erkaltung.

Der Versuch mit Joddampf zeigte, in welcher kurzen Zeit hierbei ein Wiederausheizen im Entladungsrohr stattfindet, im Gegensatz zur H_2 -Beladung einer Aluminiumplatte. Während anfangs überhaupt keine Spannung am Feld zu halten war und das ganze Rohr intensiv gelb leuchtete infolge des Jodbandenspektrums, war nach 10 Minuten die gewöhnliche Farbe der reinen Wasserstoffentladung wiederhergestellt. Wie schon erwähnt, war ein Einfluß auf die Rotverschiebung nicht vorhanden.

Es ist im Stark-Effekt nicht möglich, die Oberflächen der Feldplatten mit Isoliermaterial (Quarz, Glas) abzudecken. Denn es genügt ein 0,25 mm starkes Objektgläschen auf *einer* der beiden Feldplatten, um das Feld auf Null sinken zu lassen. Diese zunächst vielleicht merkwürdig erscheinende Tatsache dürfte ihren einfachen Grund darin haben, daß das im Stark-Effekt benutzte Feld ja keineswegs statisch ist. Vielmehr fließt wegen der Ionisation im Feldraum dauernd ein Strom zwischen den Platten, und die Spannungsdifferenz kann nur durch dauernde Stromzufuhr aufrechterhalten werden. Bringt man nun auf eine Feldplatte ein isolierendes Material, so werden in diesem Ladungen influenziert, die auch im ersten Moment ein Feld der früheren Stärke herstellen. Diese Feldstärke selbst aber sorgt dafür, daß im nächsten Moment die Influenzladung auf der Feldseite der Isolierplatte (s. Fig. 11) neutralisiert wird. Der Ladungstransport zwischen den Platten erfolgt so lange, bis keine Potentialdifferenz mehr besteht. Die von außen tatsächlich angelegte Spannung wird durch die übrig gebliebene Influenzschicht völlig neutralisiert. Kurz gesagt: der zur Aufrechterhaltung des Feldes notwendige Strömungsvorgang wird durch die isolierende Platte genau so unterbrochen, wie durch das Öffnen eines Schalters.

Magnetfeld. Als Ergänzung zu der von W. Steubing beobachteten, oben beschriebenen Beeinflussung einer vorhandenen Verschiebung durch ein parallel zum elektrischen liegendes magnetisches Feld, wurde auch der Einfluß eines dazu senkrechten Magnetfeldes untersucht. Das Magnetfeld lag hierbei senkrecht auch zur Kanalstrahlenrichtung; seine Kraftlinien verliefen also in der Beobachtungsrichtung. Es wurde für diese Versuche ein kleiner Elektromagnet benutzt, dessen durchbohrte Polschuhe über die Beobachtungstuben des Rohres gesetzt werden konnten. Er lieferte in der Mitte der Polschuhe 300 Gauß bei Dauerbetrieb. Ob ein Einfluß auf den Verschiebungseffekt vorhanden ist, war hier nicht sicher feststellbar.

Vorfelder. Während bei allen bisher beschriebenen Versuchen stets eine Beeinflussung der Wasserstoffatome *im* elektrischen Feld selbst versucht worden war, wurde bei den folgenden Versuchen eine Einwirkung auf die Kanalstrahlen *vor* ihrem Eintritt ins Feld vorgenommen. Und zwar wurde

ein elektrisches bzw. ein magnetisches Vorfeld in dem Kathodentopf — also oberhalb des eigentlichen Feldes — angebracht. Mit diesem Vorfeld konnten in Art der Wienschen Ablenkungsversuche¹⁾ alle zur Zeit des Durchgangs durch das Feld geladenen Teilchen aus dem Kanalstrahl abgelenkt werden. Auf diese Weise wurde erreicht, daß praktisch überhaupt keine Ladungsträger mehr in das eigentliche Aufspaltungsfeld gelangten. (Von den Umladungen durch Stöße auf der kurzen Strecke zwischen den beiden Feldern kann hierbei abgesehen werden.) Die Anordnung des elektrischen Vorfeldes zeigt Fig. 12. Die eine Feldplatte war fest mit dem Kathodentopf verschraubt, während die andere, spannungsführende Platte von einer Quarztasche umgeben war, welche verhinderte, daß eine selbständige Entladung zur umgebenden Kathode hin auftrat. Außerdem schützte sie die Spannungsplatte vor dem Aufprall der Kanalstrahlen. Die Spannungszuführung erfolgte in einem besonderen Quarzröhrchen durch die Wasserkühlung hindurch. Zum Betrieb des Vorfeldes wurde eine kleine Stabilisierungsanlage gebaut, die bei Strömen von einigen Milliampere Spannungen bis zu 4000 Volt lieferte. Die Anlage mußte einige Milliampere hergeben können, da durch die starke Ionisation im Kathodentopf ein unverhältnismäßig hoher Strom überging. Gewisse Schwierigkeiten bereitete die Beseitigung starker Schwingungen, zu denen das Rohr beim Betrieb mit Vorfeld anfangs neigte.

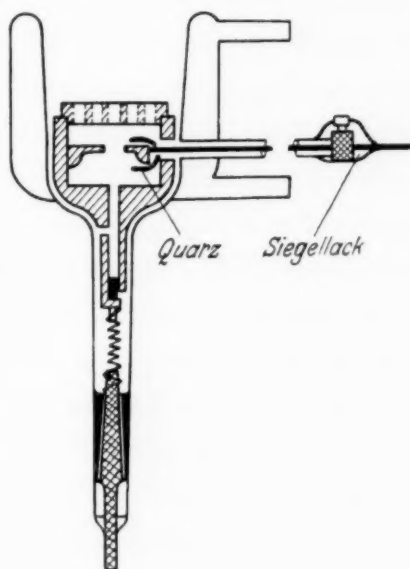


Fig. 12.

Bei den in der Kathode vorliegenden Abmessungen mußten für das Vorfeld $\frac{4}{10}$ der Betriebsspannung des Rohres ausreichen, um alle Ladungsträger so stark abzulenken, daß sie nicht mehr in das eigentliche Feld gelangen konnten. Aber obgleich Spannungen zwischen 250 und 3500 Volt bei einer Betriebsspannung von 6000 Volt angelegt wurden, zeigten die Aufnahmen keinen Unterschied gegenüber denen ohne Hilfsfeld.

Für die Versuche mit dem magnetischen Vorfeld wurde ein kleiner ringförmiger Elektromagnet benutzt, der in den Kathodentopf hineingesetzt wurde. Die Polschuhe waren schneidenförmig ausgebildet und standen sich in einem Abstand von 1,5 mm gegenüber. Sie lagen in 7 mm Abstand

¹⁾ W. Wien u. F. Harms, Handb. d. Experimentalphysik XIV, Kap. 8.

parallel über dem Kanalstrahlenspalt des Kathodentopfes. Ein Einfluß auf den Verschiebungseffekt war auch hier nicht feststellbar.

Verschiedene Schichten des Feldes. Besondere Beobachtungen hatten Anlaß gegeben, den Verschiebungseffekt in einzelnen, schmalen, parallel zu den Feldplatten liegenden Schichten des Feldes gesondert zu untersuchen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß das Spektrogramm in dem unteren Teil des Feldes eine stärkere Verschiebung der Komponenten als im oberen aufweist, wenn man das Feld so abbildet, daß sein Bild schräg auf den Spektrographenspalt zu liegen kommt. Es stammen in diesem Fall aber die oberen Teile des Spektrogramms aus der unmittelbaren Nähe der einen Feldplatte, die unteren aus der der anderen. Es erschien also notwendig, verschiedene Teile des Feldes gesondert zu untersuchen.

Bei unserem Feld haben wir es nun mit der Abbildung eines Selbstleuchters von sehr großer Tiefenausdehnung zu tun. Es trägt also alles Licht, das innerhalb des Abbildungskegels entsteht, mit zum Spektrogramm bei. Die Öffnung des Lichtkegels betrug bei den bisherigen Versuchen rund 7°. Bei einer Breite des Feldes von 1 mm und einer Tiefe von 20 mm

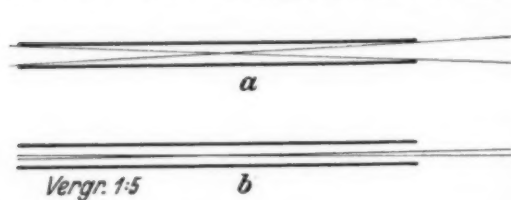


Fig. 13a u. b.

liegen die Abbildungsverhältnisse im Feld also folgendermaßen (Fig. 13a):

Man sieht, daß bei einer genauen Justierung des Rohres stets alle Schichten des Feldes Licht beitragen; jedoch überwiegt natürlich voll-

kommen das Licht, das aus der Nähe der optischen Achse stammt, gegenüber dem aus der Nähe der Platten, wegen der viel größeren Tiefe der leuchtenden Schicht. Mit dieser Einschränkung kann man also sogar bei dieser weiten Öffnung des Lichtkegels von einer Bevorzugung verschiedener Feldpartien sprechen. Die Justierung des Rohres war stets so durchgeführt worden, daß man sich zunächst durch Hineinsehen von rückwärts in das Feld davon überzeugte, daß das Bild des von der Kassette aus erleuchteten Spaltes deutlich im Feld zu sehen war. Danach wurde das Rohr in Betrieb genommen und durch Verschieben der Abbildungslinse *L* in Fig. 3 auf größte Helligkeit der Spektrallinie eingestellt. Dabei wurde natürlich die Stellung der Fig. 13a im allgemeinen nicht genau getroffen, da der Helligkeitsabfall bei Verschiebungen der optischen Achse innerhalb des Feldes nicht sehr stark ist. Die Hauptintensität der Spektrallinien stammte daher das eine Mal aus der Nähe der einen Feldplatte, das andere Mal aus der der anderen. Hierin liegt aber gerade, wie weiter unten klar wird, eine Voraussetzung für die Beobachtung verschieden starker Verschiebungseffekte.

Die geschilderte Art der Justierung war für gewöhnliche Stark-Effektaufnahmen vollkommen ausreichend. Für eine gesonderte Untersuchung einzelner Feldpartien mußten aber erst viel genauere Abbildungsverhältnisse geschaffen werden. Vor allem wurde die Abbildungslinse mit einer Blende überdeckt, die nur einen vertikalen Schlitz von 5 mm Breite freiließ. Das bewirkt eine Verkleinerung des abbildenden Winkels auf 1° (s. Fig. 13b). Leider bedeutet es natürlich auch eine empfindliche Herabsetzung der Lichtstärke. Die Belichtungszeit betrug jetzt gewöhnlich eine Stunde. Auch in der Art der Justierung wurde eine Änderung vorgenommen. Die Abbildungslinse wurde in der optischen Achse des Spektrographen unverrückbar befestigt. Ebenso wurde in dieser Achse hinter dem Rohr ein Fernrohr mit Teilung (Fig. 3) fest montiert, in dem die Lage des Spaltbildes — Spalt von hinten erleuchtet — zwischen den Feldplatten auf 0,1 mm genau festgestellt werden konnte. Das einzige, was jetzt beweglich gehalten wurde, war das Rohr selbst. Dieses wurde zwischen Wasserkühlung und Pumpstützen von einer großen Schelle gehalten. Die Schelle war in einem Kreuztisch befestigt, der nicht nur eine feine Verstellung in horizontaler und vertikaler Richtung senkrecht zur optischen Achse ermöglichte, sondern noch zwei weitere Führungen besaß, die eine Drehung des Rohres um seine Längsachse und um eine horizontale Achse senkrecht zur Beobachtungsrichtung gestatteten. Mit dieser Einrichtung war es möglich, die Feldplatten genau parallel zur optischen Achse zu stellen und das Rohr um ganz geringe Beträge seitlich zu verschieben.

Nach einigen orientierenden Aufnahmen, die bereits deutlich eine Verschiedenheit des Verschiebungseffektes in den einzelnen Feldteilen zeigten, wurden in derselben Feldanordnung nacheinander zehn Aufnahmen gemacht, die an der geordneten Feldplatte beginnend und in Schritten von 0,1 mm fortschreitend, den Effekt in den einzelnen Schichten des Feldes zeigen. Von diesen Aufnahmen ist jede zweite in Fig. 14 wiedergegeben (*s*-Komponenten; die oberste Aufnahme ist an der Erdplatte, die unterste an der Spannungsplatte gemacht). Die Aufnahmen unmittelbar an den Feldplatten zeigten natürlich geringere Intensitäten, da hier schon ein Teil des Abbildungskegels von der Feldplatte abgeblendet wird. Obgleich bei diesen die doppelte Belichtungszeit, wie bei den Aufnahmen in der Mitte des Feldes benutzt wurde, ist die Schwärzung auf der Platte sehr viel geringer als bei den anderen Aufnahmen. Es ist daher bei der Herstellung kontrastreicher Reproduktionen für den Druck bei diesen beiden Aufnahmen nicht gelungen, den Plattengrund ganz zu unterdrücken. Die Aufnahmen zeigen, wie die Rotverschiebung von einem Maximum an der geordneten Feldplatte kon-

tinuierlich zu einem viel kleineren Wert an der Spannungsplatte absinkt. Ferner weisen die Aufnahmen selbst bei der stärksten Verschiebung gut getrennte Komponenten auf, im Gegensatz zu allen früheren Aufnahmen.

Damit wird aber auch der Grund der früheren Verwaschenheit der Komponenten klar: Man mittelte stets über Gebiete verschieden großer Verschiebungseffekte.

Ein Umkehren der Feldrichtung änderte an dem Ergebnis nichts. Es trat also auch hier das Maximum der Rotverschiebung an der Erdplatte auf. Diese Verhältnisse wurden mehrfach nachgeprüft und *erwiesen sich als ausgezeichnet reproduzierbar*. Es mußte also geschlossen werden, daß der Gang der Rotverschiebung *nicht* durch das Vorzeichen des Feldes bedingt war. Bei diesen Versuchen hatte sich die Anordnung des Vorfeldes — zwar unbenutzt — noch in dem Kathodentopf befunden. Durch Herausnehmen und Wiedereinsetzen ließ sich nachweisen, daß diese den Gang der Rotverschiebung im Feld verursachte. Und zwar mußte *die rein mechanische Bremswirkung* der Feldbacken, die wie eine Schlitzblende das Kanalstrahlenbündel begrenzten, die Ursache der Rotverschiebung sein. Dabei

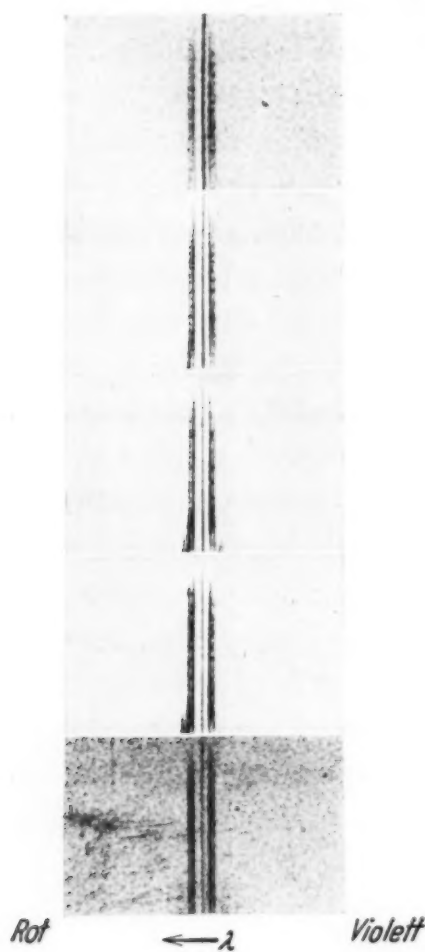


Fig. 14.

zeigte es sich sofort, daß es *sehr* genau auf die Stellung dieser Schlitzblende gegenüber dem unteren Kanalstrahlenschlitz (vgl. Fig. 2) ankommt. Um diese Stellung meßbar variieren zu können, wurde eine Kathode konstruiert, welche im Kathodentopf eine Führung besaß, in der ein Schieber mit einem Schlitz von 1,5 mm Breite senkrecht zu diesem verschoben werden konnte. Diese verschiebbare Schlitzblende stand genau, wie vorher die Backen des Vorfeldes, in 7 mm Abstand parallel über dem Kanalstrahlenschlitz. Die Verschiebung erfolgte durch eine Schraube, die von außen durch einen Schliff gedreht werden konnte. Es brauchte also zur Verstellung des Schiebers das Rohr nicht geöffnet zu werden. Die Stellung des Schiebers konnte an einer Trommel mit Teilung auf Zehntelmillimeter genau abgelesen werden. Obgleich hier also das Öffnen des Rohres zwischen zwei Versuchen, durch das häufig Änderungen im Aufspaltungsbild verursacht

wurden, gänzlich vermieden war, wurde doch noch die Siebplatte durch ein Aluminiumdrahtnetz von 0,3 mm Drahtstärke und $0,6 \times 0,6 \text{ mm}^2$ freier Öffnung der Maschen ersetzt; denn man mußte nach den letzten Beobachtungen folgern, daß genau so wie die Backen des Vorfeldes auch die Löcher der Siebplatte als Blenden im Kanalstrahlengang wirkten. Dadurch, daß nach jedem Öffnen und Schließen des Rohres die Stellung der Löcher bzw. der ganzen Lochreihen gegenüber dem Kanalstrahlenschlitz etwas anders war als vorher — es war darauf natürlich anfangs nie besonders geachtet worden — ist die dauernde scheinbar regellose Veränderung der Verschiebungseffekte wahrscheinlich bewirkt worden. Durch das Drahtnetz wurde eine Blendenwirkung weitgehend vermieden; außerdem wurde noch seine Stellung zum Kanalstrahlenschlitz durch einen Zapfen ein für allemal festgelegt.

Der Schieber mit der Schlitzblende konnte gegen einen anderen ausgetauscht werden, der nur eine einzelne Kante als Blende besaß. Mit diesem wurde festgestellt, daß bereits eine einseitige Blende genügt, um den Verschiebungseffekt hervorzurufen. Es kommt nur darauf an, wie diese Kante zum Beobachtungsort steht.

Beobachtet man z. B. unmittelbar an einer Feldplatte und die Blendenkante schneidet von oben, d. h. also in Richtung der Kanalstrahlen gesehen, gerade mit dieser ab, so wird Symmetrie beobachtet. Ragt sie dagegen, von oben gesehen, etwas in das Feld hinein, so zeigt das Spektrogramm Violettverschiebung; steht sie aber

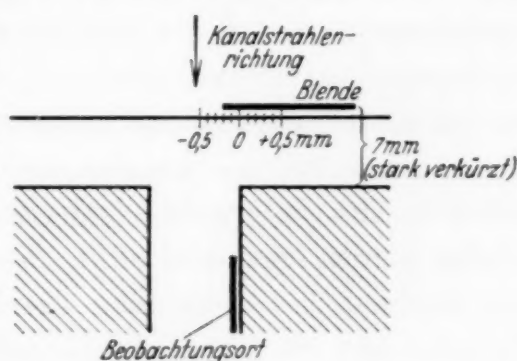


Fig. 15.

etwas gegenüber der Feldplatte zurück, so tritt Rotverschiebung auf. Die Verschiebungen der Blende, um die es sich hierbei handelt, sind sehr gering. Bezeichnet man die Stellung der Blende nach der in Fig. 15 eingezeichneten Skale, so wurde an dem dort bezeichneten Beobachtungsort ein Maximum der Rotverschiebung erreicht für die Blendenstellung zwischen $+0,1$ und $+0,3 \text{ mm}$; ebenso ein Maximum der Violettverschiebung zwischen $-0,1$ und $-0,3 \text{ mm}$. Zwischen beiden liegt bei $0,0$ ein Gebiet der Symmetrie. Ebenso nimmt beim Überschreiten der optimalen Blendenstellungen die Größe der Verschiebung wieder ab. Eine Abnahme der Intensität an dem Beobachtungsort der Fig. 15 infolge der dachartigen Schirmwirkung der Blende wird erst bemerkbar, wenn die Blende schon mehr als $0,5 \text{ mm}$ über die Feldöffnung ragt. Dies zeigt, daß der Kanalstrahl entweder an sich

stark diffus ist, oder daß an der Blende eine Art Streuung erfolgt. Wie stark diese Streuung ist, ließ sich bei Versuchen mit einem anderen Schieber beobachten, welcher an Stelle der einfachen Schlitzblende drei solche im Abstand von 1 mm übereinanderliegende Blenden besaß. Bei diesem wurden auch die Backen der zweiten und dritten Blende, die ja eigentlich im „Schatten“ der obersten waren, noch in einem fast millimeterbreiten Streifen von Kanalstrahlen getroffen. Das Kanalstrahlenbündel ist also hinter einer jeden Blende stark diffus. Man kann daher die Ergebnisse über den untersuchten Verschiebungseffekt auch so formulieren: *Das Verhalten der Kanalstrahl-atome des Wasserstoffs im Stark-Effekt ist verschieden, je nachdem sie von der den Kanalstrahl einseitig begrenzenden Kante aus in den „Schattenraum“ der Kante oder nach vorn gestreut werden. Die in den „Schattenraum“ gestreuten Atome zeigen Violettverschiebung, die nach vorn gestreuten Rotverschiebung. Es existiert jeweils ein günstigster Streuwinkel, nach dessen Überschreitung die Verschiebung wieder abnimmt.*

Im folgenden sollte untersucht werden, ob die Form der streuenden Kante von Einfluß ist. Hierzu wurde die schon oben beschriebene dreifache Schlitzblende sowie ein Schieber benutzt, der statt einer schneidenförmigen Kante eine 5 mm starke, gerade abgeschnittene Platte besaß. Die Wirkung war bei allen Formen dieselbe. Ferner erwies sich auch das Material der Blende als einflußlos. Insbesondere ist es *gleichgültig*, ob die Blende aus *leitendem* oder *isolierendem* Material besteht, ob sie also elektrisch aufgeladen werden kann oder nicht. Nach allem kommt es daher nur auf die rein mechanische Abblendung des Bündels und die damit verbundene Streuung aller die Blendenkante treffenden Kanalstrahlenteilchen an.

Es erschien jetzt notwendig, einzelne Punkte nochmals nachzuprüfen. Dazu hatte man nur die Stellung von Blende und Beobachtungsort maximaler Verschiebung entsprechend zu wählen. Es wurde auf diese Weise vor allem festgestellt, daß eine Verschiebung von H_{β} ohne elektrisches Feld nicht stattfindet. Möglicherweise wird aber die Schärfe (Linienbreite) der unzerlegten Linie meßbar verändert, doch ist eine sichere Prüfung mit den jetzigen optischen Mitteln nicht möglich, sondern muß auf anderem Wege (z. B. interferometrisch) durchgeführt werden. Daß Doppler-Effekte, an die man wegen der oben vermerkten Streuung der Kanalstrahlen denken könnte, den Verschiebungseffekt nicht beeinflussen, war durch Neigungsversuche am Entladungsrohr genau geprüft worden.

Helium. Des weiteren wurden dieselben Versuche mit Helium ausgeführt. Die Linien 4472 sowie 4922 und 4388 Å, die alle zum Teil unsym-

metrische Aufspaltungen im elektrischen Feld erfahren, zeigten keinerlei Verschiebungen des Aufspaltungsbildes. Dies gilt auch für den Fall, daß H_2 dem He zugemischt wird. Während auf diesen Aufnahmen H_β stark verschoben erscheint, sind die Heliumlinien unbeeinflusst. Sollten also die He-Linien gleichem Einfluß unterliegen, so müssen die Effekte sehr viel kleiner als bei H sein.

Zum Schluß sei noch etwas Grundsätzliches zur Untersuchung des Stark-Effektes nach der Kanalstrahlenmethode bemerkt. Nach den vorliegenden Untersuchungen muß festgestellt werden, daß bei kleinen Feldstärken die oft wahrgenommene Verwaschenheit der Komponenten in viel stärkerem Maße durch Überlagerung von Verschiebungen als durch Feldschwankungen hervorgerufen wird. (Man vergleiche hierzu z. B. die Fig. 1 einerseits und die Fig. 4 oder 14 andererseits. In beiden Fällen war die Konstanz des Feldes während der Aufnahmen gleich gut. Aber Fig. 1 wurde mit unabgedeckter Abbildungslinse, die anderen beiden Figuren mit schmalen Abbildungskegel und allen zuletzt beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen aufgenommen.) Daraus folgt im besonderen, daß eine Untersuchung des Stark-Effektes zweiter Ordnung, besonders aber eine *quantitative* Nachprüfung der Theorie, wegen der möglichen Überlagerung sekundärer Verschiebungen, wenn überhaupt, nur möglich ist bei Anwendung äußerster Vorsicht und so extrem hoher Feldstärken, daß alle Verschiebungen sekundärer Art vollständig vernachlässigt werden können gegenüber dem Effekt zweiter Ordnung.

Zusammenfassung.

I. Es wurde nachgewiesen, daß die anomalen Verschiebungen im Stark-Effekt des Wasserstoffs weder hervorgerufen noch beeinflusst werden:

1. durch Richtung und Vorzeichen des elektrischen Feldes;
2. durch Entladungsbedingungen und Gasdruck;
3. durch Raum- oder Wandaufladungen;
4. durch Fremdgase, elektrische Ladungsträger beiderlei Vorzeichens oder Umladungsvorgänge.

II. Sie erweisen sich aber als abhängig von der *Vorgeschichte der Wasserstoffatome im Kanalstrahlenbündel* vor ihrem Eintritt ins elektrische Feld. Und zwar ist maßgebend die diffuse Streuung der Atome an einer das Kanalstrahlenbündel begrenzenden Kante. Das Maximum der Verschiebung tritt ein innerhalb eines schmalen, bei sehr kleinen Streuwinkeln gelegenen Winkelbereiches. Und zwar erfolgt die Verschiebung:

1. *Nach Violett* bei den in den „Schattenraum“ der Blende gestreuten Atomen.

2. *Nach Rot* bei den nach vorn gestreuten Atomen.

III. Unter Umständen, die bei H maximale Verschiebung bewirken, zeigt He keine Beeinflussung, woraus zu folgern ist, daß der Effekt bei H allein oder zum mindesten besonders stark auftritt ¹⁾).

IV. Eine Streuung der Wasserstoffatome an Begrenzungsstücken der Kanäle ist im Stark-Effekt nach der Kanalstrahlenmethode *niemals völlig* auszuschließen, so daß Untersuchungen über den Stark-Effekt zweiter Ordnung selbst bei großer Dispersion und Konstanz der experimentellen Bedingungen zu Entscheidungen über die Richtigkeit der Theorie kaum führen können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, aus deren Mitteln die gesamte Hochspannungsanlage beschafft ist, sind wir zu besonderem Danke verpflichtet; desgleichen der Helmholtzgesellschaft zur Förderung der physikalisch-technischen Forschung, die uns die Mittel für die Entladungsröhren aus Quarzglas bewilligte.

Breslau, Physikal. Inst. d. Univ., Abt. für angewandte Physik.

¹⁾ *Anmerkung bei der Korrektur.* Neueste Untersuchungen an einem 3 m-Konkavgitter haben gezeigt, daß der Effekt ebenfalls bei He, allerdings in viel schwächerem Maße als bei H, auftritt.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Trondheim.)

Raman-Effekt und Konstitution der Moleküle. VII.

Depolarisation der Raman-Frequenzen cis- und trans-isomerer Verbindungen. Raman-Frequenzen in CH_2Br_2 und ihre Polarisation.

Von **B. Trumpy** in Trondheim.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1934.)

Es wurde der Polarisationszustand der Raman-Linien in Cis- und Trans-Dichloräthylen sowie in Methylenbromid gemessen. Vielen Raman-Frequenzen der Cis-Form haben einen recht hohen Depolarisationsgrad, und mehrere der Linien sind vollständig depolarisiert. Die Trans-Form dagegen ist durch gut polarisierte Raman-Frequenzen charakterisiert. Aus dem Molekülbau der beiden Formen in Verbindung mit Symmetriebetrachtungen im Sinne von Placzek ist dies Resultat leicht zu erfassen. Die Messungen an CH_2Br_2 schließen sich an frühere Messungen von CH_2Cl_2 an.

1. Einleitung. Die Raman-Frequenzen verschiedener cis- und trans-isomerer Verbindungen sind früher mehrmals gemessen worden. Die Raman-Spektren der beiden Isomere sind meistens, namentlich im Gebiet der tiefen Frequenzen, sehr verschieden, was auf die verschiedene Lage der Atome zurückzuführen ist. Es ist aber nicht in einem einzigen Falle gelungen, die Spektren der Isomere völlig zu deuten und eine Unterscheidung zwischen cis- und trans-isomer aus den Frequenzwerten durchzuführen. Eine Zuhilfenahme der Placzekschen Symmetrieuntersuchungen¹⁾ zeigt, daß das Raman-Spektrum des Cis-Isomers viel linienreicher sein muß als dasjenige des Trans-Isomers, eine Forderung, die mit rein empirischen Tatsachen gut übereinstimmt. Nur in Verbindung mit quantitativen Polarisationsmessungen der Raman-Frequenzen können aber die Symmetriebetrachtungen zu einer vollständigen Einordnung der Spektren von Cis- und Trans-Isomeren führen.

Wir haben deshalb den Depolarisationsgrad der Raman-Frequenzen von Cis- und Trans-Dichloräthylen gemessen und geben im folgenden die Resultate wieder. Weiter ist in Verbindung mit früheren Arbeiten (VI)²⁾ der Depolarisationsgrad der Raman-Linien des CH_2Br_2 -Moleküls gemessen.

2. Experimentelles. Es wurde für diese Versuche ein besonderer lichtstarker Spektrograph mit Rutherford-Prisma gebaut. Die Dispersion betrug um 40 bis 50 Å/mm innerhalb des benutzten Spektralbereiches. Bei der

¹⁾ G. Placzek, Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, Handb. d. Radiologie VI, S. 316, 1934. ²⁾ B. Trumpy, ZS. f. Phys. 88, 226, 1934.

Aufnahme der π - und σ -Schwingungen wurde ein Wollaston-Prisma verwendet. Die Aufstellung sowie weitere experimentelle Einzelheiten sind an anderer Stelle eingehend beschrieben worden (l. c.). Um eine wohldefinierte Einfallrichtung des Primärlichts zu bekommen, wurde das Licht der Quecksilberlampe durch ein Kanalsystem mit Öffnungen von 1 cm in das Raman-Rohr geschickt. Der Abstand zwischen Lampe und Rohr war 12 cm.

Die Expositionszeit betrug für die Cis-Trans-Chloräthylene ungefähr 100 Stunden. Für das Methylenbromid wurde wegen der geringen Menge mit einem sehr engen Rohr gearbeitet. Die Öffnungswinkel des Lichtkegels mußten sehr klein gewählt werden, und die Expositionszeit betrug deshalb ungefähr 200 Stunden. Das Methylenbromid wird während der Belichtung infolge Abspaltung von Brom mit der Zeit gelb gefärbt. Es lohnt sich deshalb, jede 24 Stunden den Versuch für kurze Zeit zu unterbrechen, um das Methylenbromid durch Waschen mit einer Sulfidlösung zu entfärben.

Die Resultate des folgenden Paragraphen beziehen sich auf Raman-Linien, die durch die Quecksilberlinie 4358 erregt sind. Nur die Linien mit $\Delta\nu$ um 2800 bis 3100 cm^{-1} sind durch 4047 erregt.

3. *Resultate.* In den Tabellen 1 und 2 geben wir die Resultate der Polarisationsmessungen für die Chloräthylene wieder. Weiter sind die photometrisch gewonnenen Intensitäten (I) beigelegt. Wir möchten aber zu diesen Zahlen bemerken, daß sie nicht durch Integration der Photometerkurven, sondern durch einen einfachen Vergleich der Maximalintensitäten der Linien bestimmt sind. Die so gewonnenen Intensitäten stimmen sehr gut mit den auf gewöhnliche Weise abgeschätzten Intensitätswerten. Die q -Werte der Tabellen sind mit Hilfe eines Mikrophotometers und einer Intensitätsschwärzungsskala ermittelt worden (l. c.).

Tabelle 1.
Cis-Dichloräthylen.

$\Delta\nu \text{ cm}^{-1}$	J	q
171	18	0,50
407	10	0,82
561	5	0,88
711	15	0,05
806	0,5	—
880	1	D
1180	10	0,7
1586	15	0,08
1688	2	$D(?)$
3078	20	0,31
3158	1	$D(?)$

Tabelle 2.
Trans-Dichloräthylen.

$\Delta\nu \text{ cm}^{-1}$	J	q
350	20	0,29
752	5	0,7 (u)
840	6	0,08
1271	15	0,2
1575	10	0,07
1625	0,5	P
1690	1	P
3072	10	0,2
3140	1	$D(?)$

D und *P* bedeutet, daß die entsprechende Linie depolarisiert bzw. polarisiert abgeschätzt wurde. Wir möchten übrigens zu den Resultaten folgendes bemerken: Erstens haben wir die von Bonino, Brüll und Pestemer¹⁾ angegebenen Linien 714 und 1184 in Trans-Chloräthylen nicht wiederfinden können. Sicher sind diese Linien nicht mit der von Pestemer angegebenen Intensität vorhanden, und da in der Cis-Form zwei sehr starke Linien dieselben Frequenzen haben, ist es wohl noch fraglich, ob die Frequenzen 714 und 1184 der Trans-Form als reelle Frequenzen angesehen werden dürfen, oder ob sie auf Verunreinigungen der Cis-Form zurückgeführt werden können.

Als Hauptresultat der Untersuchung möchten wir hervorheben: Die Raman-Frequenzen der Cis-Form haben in vielen Fällen einen recht hohen Depolarisationsgrad, und mehrere der Linien sind vollständig depolarisiert.

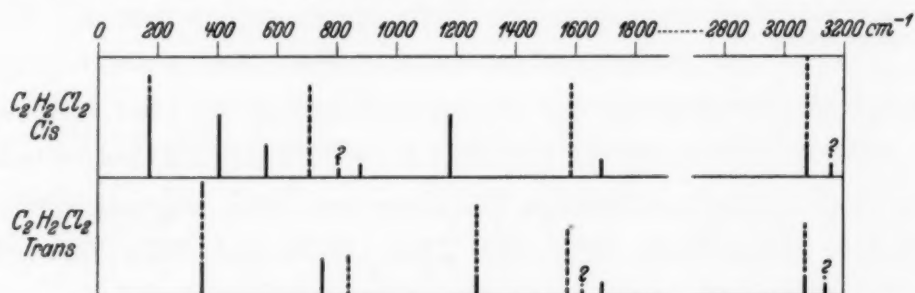


Fig. 1. Ramanfrequenzen von Cis- und Transdichloräthylen und ihre Polarisation.

Die Transform dagegen ist durch gut polarisierte Raman-Frequenzen charakterisiert. Keine einzige Linie haben wir bei dieser Form als vollständig depolarisiert nachweisen können. Die Messung der Linie $\Delta\nu = 752$ ist aber wegen einer teilweisen Überdeckung durch die Linie 840, von 4347 erregt, nicht ganz zuverlässig. Der angegebene Wert $\rho = 0,7$ ist deshalb vielleicht etwas zu niedrig. Die Linien 1271 und 3072 liegen einander auch so nahe, daß die ρ -Werte für diese Linien nicht mit der gewöhnlichen Genauigkeit angebar sind. Der bemerkenswerte Unterschied des Polarisationszustandes der Raman-Linien in Cis- und Trans-Dichloräthylen geht aus der Fig. 1 besonders klar hervor. In dieser Figur sind die depolarisierten Frequenzen ($\rho = 6/7$) voll eingezeichnet, die polarisierten dagegen sind gestrichelt.

4. *Diskussion.* Die Konfiguration der cis- und trans-isomeren Verbindungen $C_2H_2Cl_2$ sind in der Fig. 2 wiedergegeben. Wie schon von Placzek²⁾ hervorgehoben wurde, hat das Cis-Isomer die Symmetrie C_{2v} , und sämtliche Eigenschwingungen sind damit im Raman-Spektrum erlaubt. Das Transisomer hat die Symmetrie C_{2h} mit einem Symmetriezentrum.

Die Hälfte aller Eigenschwingungen ist somit zum Zentrum antisymmetrisch und ist daher im Raman-Spektrum als Grundton verboten.

¹⁾ G. B. Bonino u. L. Brüll, ZS. f. Phys. **58**, 194, 1929; M. Pestemer, Wien. Ber. **139**[2a], 667, 1930. ²⁾ G. Placzek, l. c.

Dieser Satz erklärt das Resultat unserer Polarisationsmessungen. Das Raman-Spektrum des Trans-Isomers muß nämlich infolge dieses Satzes hauptsächlich aus polarisierten Frequenzen bestehen, was auch mit unseren Messungen in bester Übereinstimmung ist.

Leider verfügen wir nicht über Ultrarotmessungen der zwei Isomere, und eine vollständige Einordnung ist deshalb schwierig.

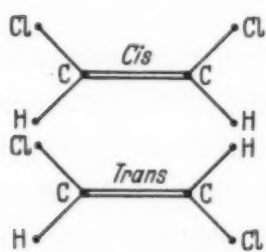


Fig. 2. Cis- und Trans-dichloräthylen.

Das Transisomer muß sechs Grundfrequenzen besitzen, wovon fünf totalsymmetrisch und eines antisymmetrisch sind. Der letzteren Schwingung, wo die Atome senkrecht zur Molekülebene schwingen, dürfen wir, nach unseren Polarisationsmessungen, die Frequenz 752 zuschreiben. Eine einfache Berechnung der Drehimpulse zeigt, daß die Wasserstoffatome an dieser Schwingung stark teilnehmen.

Ihre Amplitude ist ungefähr die dreifache der Amplitude der Kohlenstoffatome, während die Chloratome an dieser Schwingung nur wenig teilnehmen.

Die fünf totalsymmetrischen Schwingungen sind wahrscheinlich den polarisierten Frequenzen: 350, 840, 1270, 1690 und 3070 zuzuordnen.

In dem Cisisomer sind sieben antisymmetrische und fünf symmetrische Grundschnwingungen erlaubt, und die Einordnung ist deshalb hier noch komplizierter. Die Frequenzen 407, 561, 880, 1180 (?), 1688 und 3158 sind nach unseren Messungen den antisymmetrischen, dagegen 171, 711, 1586 und 3078 den symmetrischen Schwingungen zuzuordnen. Mit den Hauptforderungen der Symmetrietheorie von Placzek stehen unsere Messungen in bester Übereinstimmung. Eine vollständige Einordnung muß aber, bis Ultrarotmessungen vorliegen, offen bleiben. Etwas kann schon jetzt, mit Hilfe von Analogieschlüssen durch Vergleich der eingeordneten Raman-Spektren von C_2H_4 bis C_2Cl_4 , über Einzelheiten der Zuordnung gesagt werden. Wir möchten auf diese Sache später zurückkommen und verweisen vorläufig auf eine Arbeit von Mecke¹⁾.

5. Messungen an CH_2Br_2 . In Verbindung mit einer früheren Arbeit über CH_2Cl_2 ²⁾ sind auch Polarisationsmessungen an CH_2Br_2 ausgeführt worden. In Tabelle 3 sind die Resultate zusammengestellt. Leider ist das Spektrum wegen der früher erwähnten experimentellen Schwierigkeiten vorläufig recht unvollständig.

Die Linie 1390 ist als depolarisiert abgeschätzt. Zwar gibt die photometrische Messung der von der Quecksilberlinie 4358 erregten Linie einen Depolarisationsgrad etwas niedriger als $\frac{6}{7}$. Diese Linie ist aber von der

¹⁾ R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 19, 1932. ²⁾ B. Trumpy, l. c.

stark polarisierten Frequenz 2986, die von der Quecksilberlinie 4078 erregt wird, überdeckt, und der Depolarisationsgrad fällt deshalb etwas zu niedrig aus. Für die Abschätzung wurde die schwache, von der Erregerlinie 4048 stammende Frequenz benutzt. Das Spektrum des CH_2Br_2 -Moleküls zeigt große Ähnlichkeiten mit demjenigen von CH_2Cl_2 , und die entsprechenden

Tabelle 3.

$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$	J	q
175	16	0,40
578	20	0,12
639	4	0,89
1390	1	D
2986	7	0,10
3050	1	0,85

Linien zeigen auch denselben Depolarisationszustand (l. c.). In Fig. 3 sind die Spektren der beiden Moleküle zusammengestellt. Die Messungen brauchen an dieser Stelle keine besondere Diskussion; wir weisen in dieser

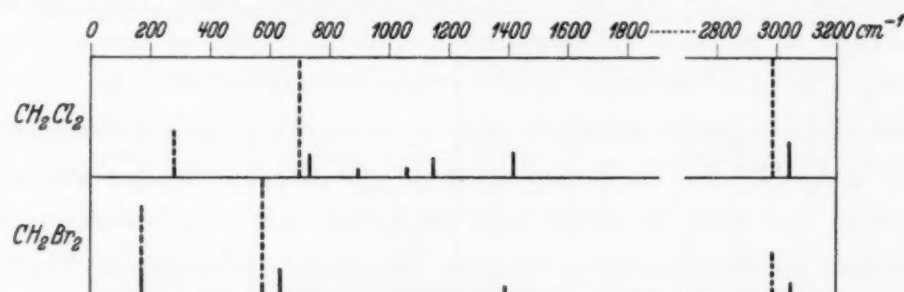


Fig. 3.

Verbindung auf die frühere Arbeit VI hin. Nur möchten wir besonders hervorheben, daß die Frequenz 1390 auch in diesem Falle einen sehr hohen Depolarisationsgrad hat. Diese Frequenz ist von Kohlrausch als die niedrige Frequenz der Gruppe CH_2 gedeutet worden. Sie sollte aber, dieser Deutung nach, jedenfalls in Molekülen vom Typus CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 totalsymmetrisch sein und deshalb, wenn die Spur durch einen Zufall nicht verschwindet, einen kleinen Depolarisationsgrad haben. Dies ist aber sowohl für CH_2Cl_2 als für CH_2Br_2 gar nicht der Fall; eine Tatsache, die gegen die obenerwähnte Deutung der Frequenz um 1400 in CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 zu sprechen scheint.

Zum Schluß möchten wir den Stiftungen „Den Tekniske Høiskoles Fond“ und „Nationalgaven til Chr. Michelsen“, die diese Arbeit mit Geldmitteln wesentlich unterstützt haben, herzlich danken.

Trondheim, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, Juni 1934.

Ein Bandenspektrum des Se_2 .

(Vorläufige Mitteilung.)

Von E. Olsson in Stockholm.

(Eingegangen am 20. Juni 1934.)

Die Rotationsstruktur der Selenbanden im Gebiete $\lambda\lambda$ 3700 bis 3900 Å deuten ein $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ -System an. Prädissoziation und Isotopieeffekt werden kurz beschrieben. Se_{80} hat keinen Kernspin. Eine verbesserte Kantenformel wird aufgestellt.

Die Kernschwingungsanalyse des Bandenspektrums des Selen hat dazu geführt, in diesem Spektrum fünf verschiedene Systeme anzunehmen^{1) 2) 3)}. Die Feinstruktur der Banden ist jedoch in keinem Falle bekannt. Zweck der vorliegenden Untersuchung war, einen Beitrag zu dieser Frage zu geben. Es zeigte sich, daß die Struktur der sogenannten α -Banden (Nevin) ziemlich leicht ermittelt werden konnte.

Dies Bandensystem erstreckt sich in Absorption nach Rosen zwischen $\lambda\lambda$ 4150 und 3200 Å. In Emission hören die Banden an der kurzwelligen Seite schon bei etwa $\lambda\lambda$ 3600 bis 3700 Å auf und nach größeren Wellen hin werden sie von anderen Banden überdeckt. Nachdem Platten in kleinerer Dispersion vermuten ließen, daß gerade im Gebiete $\lambda\lambda$ 3700 bis 4100 Å die Verhältnisse besonders übersichtlich sind, wurde hier eine Aufnahme des Emissionsspektrums in der dritten Ordnung eines großen Konkavgitters (Dispersion 0,58 Å/mm) gemacht. Die Lichtquelle war ein Geissler-Rohr aus Quarz. Fünf Banden konnten ausgemessen werden, von denen drei $\lambda\lambda$ 3708, 3761 und 3813 ganz frei von lästigen Überlagerungen waren.

In bezug auf die Struktur der Banden stellten sich folgende Tatsachen heraus. Jede Bande besteht aus einfachen *R*- und *P*-Zweigen, und auch bei hoher Rotationsquantenzahl ließ sich keine Aufspaltung erkennen. Zwei andere Linienfolgen, die sich, mehr oder weniger verschoben, in jeder Bande wiederfanden, wurden dem isotopen Molekül $\text{Se}_{78}\text{Se}_{80}$ zugeschrieben. Denn aus der folgenden Tabelle von Aston⁴⁾ geht hervor, daß gerade diese Verbindung eine Intensität haben soll, die mit der hier geschätzten in Übereinstimmung steht. Die anderen Isotope geben noch schwächere Banden.

Isotopengewichte	74	76	77	78	80	82
Proz. Zusammensetzung . . .	0,9	9,5	8,3	24,0	48,0	9,3

¹⁾ B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927. — ²⁾ T. E. Nevin, Nature **126**, 13, 1930. — ³⁾ M. Moraczewska, ZS. f. Phys. **62**, 270, 1930. — ⁴⁾ F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 487, 1931.

Die Hauptbanden hatten den doppelten Linienabstand im Verhältnis zu dem Isotop. Jede zweite Linie fiel also aus, und hiermit ist festgestellt, daß in dem symmetrischen Molekül Se₈₀Se₈₀ kein Kernspin vorhanden ist¹⁾.

Eine auffallende Erscheinung bei den Banden λλ 3708, 3761 und 3813 war die Prädissoziation. Es wurde bemerkt, daß an der Stelle, wo die Serien abbrachen (K' = 49), die Linien noch die volle Intensität und Schärfe hatten. Weil die drei obengenannten Banden nach der Kernschwingungsanalyse von Rosen einen gemeinsamen oberen Zustand haben, wurde angenommen, daß der obere Zustand der prädissoziierende war, und diese Annahme wurde später bei der Numerierung der Linien benutzt.

Tabellen.
A. Hauptbanden (Se₈₀²).

Bande λ 3708. v' = 10, v'' = 4.

J''	I	R (J)	I	P (J)	J''	I	R (J)	I	P (J)
8	1	26 960,58			32	2u	26 943,00	2	26 934,17
10	1	60,12	1	26 957,14	34	2	40,38	1	31,10
12	1	59,29	1	55,99	36	0	37,71	2	27,71
14	1	58,45	1	54,54	38	2	34,76	2	24,19
16	1	57,52	1	52,98	40	2	31,51	2	20,57
18	1	56,22	1	51,25	42	2	28,28	1	16,83
20	1	54,86	1	49,33	44	2	24,91	2	12,79
22	1	53,37	1	47,22	46	2	21,30	2	08,67
24	0	51,54	1	44,82	48	2	26 917,49	2	26 904,37
26	1	49,79	0	42,48	50			2	26 899,77
28	1	47,65	2	39,84					
30	1	45,49	2	37,21					Abbrechen

Bande λ 3761. v' = 10, v'' = 5.

J''	I	R (J)	I	P (J)	J''	I	R (J)	I	P (J)
0	0	26 579,87			28	2	26 566,38	2	26 558,61
2	0	79,87	1	26 579,03	30	2	64,19	1	55,86
4	0	79,87	2	78,37	32	2	61,84	3	52,94
6	2	79,57	1	77,73	34	2u	59,21	3	49,83
8	2	79,12	2	76,69	36	1	56,59	2	46,61
10	2	78,76	2	75,82	38	3	53,74	3	43,18
12	1	77,99	2	74,57	40	3	50,56	3	39,60
14	2	77,06	2	73,17	42	2	47,38	2u	35,79
16	2ü	76,10	2	71,54	44	3	43,98	3	31,88
18	2	74,93	2	69,84	46	3	40,42	3	27,77
20	2	73,49	0	67,92	48	3u	26 536,68	3	23,48
22	2	71,99	2	65,80	50			3	26 519,01
24	3	70,31	2	63,61					
26	0	68,44	2	61,18					Abbrechen

¹⁾ Vgl. St. Rafałowski, Acta Phys. Pol., 2, 119, 1933.

Bande λ 3813. $v' = 10$, $v'' = 6$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
12	1	26198,52	0	26195,16	34	3	26180,21	3	26170,81
14	0	97,88	1	93,78	36	3	77,53	3	67,58
16	1	96,80	1	92,15	38	3	74,69	3	64,20
18	0	95,61	1	90,67	40	3	71,64	2u	60,61
20	1	94,23	3	88,61	42	3	68,46	0	56,93
22	1	92,75	3	86,57	44	3	65,20	3	53,04
24	1	91,21	2	84,35	46	3	61,64	3	48,99
26	3	89,19	0	82,04	48	3	26157,95	3	44,79
28	3	87,16	3	79,40	50			2	26140,37
30	2	85,02	2	76,72					
32	0	82,69	3	73,83					

Abbrechen

Bande λ 3885. $v' = 8$, $v'' = 6$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
16	1	25727,79	2	25723,06	38	1	25706,40	2	25695,87
18	1	26,50	1	21,39	40	1	03,57	2	92,45
20	0	25,23	2	19,56	42	3	00,48	3	88,87
22	1	23,82	1	17,65	44	3	25697,28	2	85,08
24	1	22,27	0	15,39	46	3	93,82	3	81,13
26	2	20,45	0	13,12	48	2	90,25	3	77,01
28	1	18,50	1	10,72	50	2	86,32	3	72,63
30	1	16,39	1	08,01	52	2u	82,12	3	68,07
32	1	14,16	2	05,24	54	2	25687,08	2	25663,11
34	0	11,82	2	25702,27					
36	1	09,11	2	25699,15					

Bande λ 3907. $v' = 9$, $v'' = 7$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
20	2u	25583,49	1	25577,74	44	1	25555,36	2u	25543,13
22	0	81,95	2u	75,80	46	1	51,99	3	39,27
24	0	80,35	0	73,60	48	1	48,40	2	35,13
26	1	78,60	1	71,28	50	2	44,72	2	30,90
28	3	76,57	1	68,79	52	2	40,76	1	26,48
30	2	74,53	1	66,13	54	1	36,68	2	21,87
32	3u	72,27	2	63,35	56	2	32,51	2	17,01
34	0	69,85	1	60,46	58	3	28,00	2	12,14
36	2	67,30	3	57,26	60	3	23,21	2	06,92
38	2	64,56	3	53,98	62	3	18,47	2	25501,48
40	3	61,65	2	50,60	64	2	25513,57	1	25496,01
42	2	58,66	3	47,04	66			1	25490,40

B. Isotope Banden ($\text{Se}_{78}\text{Se}_{80}$). $v' = 10, v'' = 4$.

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
29		—	0	26 943,29	42		—	1	26 922,22
30	1	26 950,77		—	43	1	26 932,17	0	20,24
31		$R(26)^*$	2	41,28	44	1	30,35	2	18,20
32	0	48,42		$P(28)$	45		—	1	16,11
33		$P(22)$		—	46	1	26,80		—
34	0	46,01		—	47		$R(44)$	1	11,72
35		—	0	35,01	48	0	26 923,06	1	09,59
36	0	43,29	1	33,23	49			0	07,32
37		—		$R(40)$	50			0	26 904,71
38		$R(34)$	1	29,76	Abbrechen				
39	1	38,80		—	* Diese Bezeichnungen gelten für die Linien der Hauptbande.				
40		$P(30)$	1	26,06					
41	0	35,61		$P(38)$					

$$v' = 10, v'' = 5.$$

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
26			0	26 564,59	39	2	55,40	0	26 544,45
27			0	63,22	40		$R(38)$	2	42,66
28		$P(18)$		$R(32)$	41	2	26 552,17	0	40,75
29		—		—	42		$R(40)$	2	38,81
30	0	26 567,59		$R(34)$	43	0	48,83	0	36,87
31		$R(28)$	0	57,65	44	0	47,05	2	34,85
32	0	65,13	1	56,23	45	1u	45,21	1	32,69
33	0	63,91	2	54,66	46	2	43,52	2	30,71
34	1	62,54		$P(32)$	47	1u	26 541,66	1	28,58
35		$P(26)$	2	51,38	48		$P(40)$	1	26,33
36	0	59,79		$P(34)$	49			0	26 523,81
37		—	0	48,01	50				—
38	2	56,93	0	46,29	Abbrechen				

$$v' = 10, v'' = 6.$$

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
16			0	26 193,31	34	0	26 181,14		$R(40)$
17				—	35	0	79,77	1	26 170,00
18			0	91,66	36	1	78,48		$R(42)$
19				$P(18)$	37	0	77,00	1	66,66
20			0	89,73	38	2	75,52	2	64,97
21				$P(20)$	39	1	74,05	1	63,12
22			0	87,57	40	1	72,48	1	61,31
23				—	41		$P(34)$	0	59,42
24			0	85,40	42	2	69,18	0	57,47
25				—	43		$P(36)$	0	55,62
26	0	26 190,23	0	82,96	44	0	65,55	1	53,55
27		$R(26)$	0	81,67	45		—	0	51,55
28	0	88,21		—	46	1	62,37	1	49,51
29		$R(28)$	0	78,96	47	0	60,01	0	47,43
30	0	86,07		$R(36)$	48	1	26 158,23	1	45,23
31		$R(30)$	0	76,13	49			1	43,06
32	0	83,84		$R(38)$	50			0u	26 140,94
33		—	0	73,16	Abbrechen				

$$v' = 8, v'' = 6.$$

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
20			1	25 717,86	36	1u	25 707,27	0	25 696,86
21			1	16,77	37		—	0	95,51
22	1	25 722,03	1	15,78	38	0	03,97	0	93,50
23	0	21,13	1	14,53	39	1	02,55	0	92,07
24	0	20,21	0	13,42	40		—	0	89,95
25		—	0	12,26	41	1	25 699,55	0	88,51
26		$R(28)$		—	42		—	0	86,65
27		$P(22)$		—	43	1	96,57	0	84,79
28	1	16,77	0	08,32	44	1	95,08	0	82,78
29		$P(24)$		—	45	0	93,09	1	80,62
30	1	14,53	0	05,85	46	1	91,74	0	78,48
31	0	13,12	0	04,45	47	1	89,60	0	76,75
32	0	12,26	0	03,04	48		—	1	74,68
33		—	0	01,60	49	0	85,98	0	72,30
34	0u	10,06	0	25 700,02	50		—	0	25 670,01
35	0	08,61		—	51	0	25 681,83		

$$v' = 9, v'' = 7.$$

J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$	J''	I	$R(J)$	I	$P(J)$
26			1	25 568,37	40		$R(42)$		$P(42)$
27				—	41	0	25 556,94	1	25 545,72
28			1	65,73	42		$R(44)$	1	43,90
29				—	43	0	53,75	1	41,89
30		$P(26)$	2	63,04	44		$R(46)$	0	39,62
31	0	25 570,33		$R(40)$	45	2	50,13	0	37,58
32	3	69,46	1	60,14	46		$R(48)$	1	35,51
33		—		$R(42)$	47		$P(42)$	0	33,52
34	0	66,72		$P(36)$	48	0	45,29	0	31,85
35		—	1	55,65	49		$P(44)$	1	29,70
36	0	64,30		$P(38)$	50	0	41,56	0	27,40
37		—	1	52,44	51	0	39,62	1	25,30
38	1	61,33		$P(40)$	52	0	25 537,58	1	25 523,03
39	1	59,84	0u	49,08					

Der Isotopieeffekt konnte schon durch Kantenmessungen festgestellt werden. Für die Bande λ 3708 wurde die Aufspaltung in dieser Weise zu $5,63 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, für die Bande λ 3761 zu $3,45 \text{ cm}^{-1}$ und für λ 3813 zu etwa $1,38 \text{ cm}^{-1}$ (über genauere Werte siehe weiter unten). Jedesmal lag die schwächere Kante ($\text{Se}_{78}\text{Se}_{80}$) im Verhältnis zu der stärkeren ($\text{Se}_{80}\text{Se}_{80}$) nach höheren Wellenzahlen hin. Die berechneten Werte der Isotopieaufspaltung sind im Gegenteil negativ. Diese Unstimmigkeit wird leicht beseitigt, wenn wir annehmen, daß die Anfangsniveaus von Rosen und Nevin zu niedrig numeriert sind, und zwar wird die beste Übereinstimmung erreicht, wenn wir die Nummern der Anfangsniveaus um fünf Einheiten erhöhen. Die bisher gemessenen Banden sollen also in der folgenden Weise

bezeichnet werden λ 3708: 10'—4'', λ 3761: 10'—5'', λ 3813: 10'—6'', λ 3885: 8'—6'' und λ 3907: 9'—7''. Eine leichte Umrechnung der Nevin-schen Formel ergibt folgenden Ausdruck für die Köpfe der Banden.

$$\nu = 26010 + 283,7 (\nu' + \tfrac{1}{2}) - 2,42 (\nu' + \tfrac{1}{2})^2 - [387,8 (\nu'' + \tfrac{1}{2}) - 0,63 (\nu'' + \tfrac{1}{2})^2].$$

Die Berechnung der Rotationskonstanten konnte nicht mit großer Genauigkeit durchgeführt werden. Bei der Kleinheit der Kombinationsdifferenzen verursacht schon ein Fehler von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ eine allzu große Ungenauigkeit bei der Berechnung von B und D . Bevor ausgedehntere Messungen vorliegen, scheint es darum angebracht, die theoretischen Werte von D zu benutzen, und den Einfluß von D auf die Kombinationsdifferenzen durch Korrektionsglieder zu beseitigen. Es ergaben sich folgende B -Werte:

$$\begin{array}{ll} B'_8 = 0,0685 \text{ cm}^{-1} & B''_4 = 0,0894 \text{ cm}^{-1} \\ B'_9 = 0,0685 & B''_5 = 0,0893 \\ B'_{10} = 0,0681 & B''_6 = 0,0888 \\ & B''_7 = 0,0886 \end{array}$$

Man darf hiernach wohl B'_e auf etwa $0,070$ und B''_e auf $0,091 \text{ cm}^{-1}$ schätzen. Daraus folgt $I'_e = 400 \cdot 10^{-40}$ und $r'_e = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $I''_e = 300 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ und $r''_e = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Wir sind jetzt imstande, eine Berechnung des Isotopieeffektes aus den beobachteten Bandenlinien durchzuführen. In der Formel für den Rotationsisotopieeffekt

$$\Delta F_i = (\varrho^2 - 1) B_e J(J + 1) - (\varrho^3 - 1) \alpha_e (\nu + \tfrac{1}{2}) J(J + 1) + (\varrho^4 - 1) D_e J^2 (J + 1)^2$$

können wir das Glied mit D_e weglassen, wenn wir uns auf Linien mit $J < 50$ beschränken. α' und α'' können wir bzw. gleich $0,0002$ und $0,0003 \text{ cm}^{-1}$ setzen. Der berechnete Rotationsisotopieeffekt wird von dem beobachteten abgezogen bzw. hinzugefügt, je nachdem die Banden nach kleineren bzw. größeren Wellenzahlen von der Nullage des Bandensystems liegen. Der in solcher Weise gefundene Kernschwingungseffekt zeigt sich gut konstant für die Linien innerhalb einer Bande. Aus den einwandfreien nicht überlagerten Linien ergaben sich im Mittel folgende numerische Werte:

für die Bande 10'—4'' Aufspaltung	$5,92 \text{ cm}^{-1}$
10'—5''	$3,58$
10'—6''	$1,19$
8'—6''	$-1,75$
9'—7''	$-2,90$

Aus diesen Werten können wir die Nullage des Bandensystems nach der Näherungsformel

$$\Delta \nu_i = (\varrho - 1) \cdot \nu_{v' v''}$$

bekommen. Aus den fünf Werten erhält man im Mittel $\nu_e = 26020$, was in guter Übereinstimmung steht mit dem 26010 in der obigen Kernschwingungsformel.

Zuletzt einige Worte über den Typus dieses Spektrums. Wir haben es wohl hier mit Banden von dem Grundzustand des Moleküls zu tun, weil sie stark in Absorption auftreten. Wider alle Erwartung scheint dieser aber kein $^3\Sigma$ -Zustand zu sein. Von den in Frage kommenden $^1\Sigma_g^+$ und $^1\Sigma_u^-$ ist wohl $^1\Sigma_u^-$ in dem Grundzustande unwahrscheinlich. In einem $^1\Sigma_g^+$ -Zustand haben bei Atomen mit gerader Protonenzahl die Rotationsniveaus mit geradem J -Wert das größte statistische Gewicht. Daß dies der Fall ist, zeigte sich auch bei der Berechnung der Rotationskonstante D . Eine Erhöhung oder Verminderung der Rotationsquantenzahl um eine Einheit gibt einen anormalen D -Wert. Somit spricht nichts gegen die Annahme eines $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ -Systems.

Aller Wahrscheinlichkeit nach gehört auch die von Przeborski¹⁾ untersuchte Tellurbande zu derselben Klasse. Der Verfasser wird eine weitere Analyse dieses Spektrums durchzuführen versuchen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. E. Hulthén, der mir die Anregung zur Untersuchung der Schwefelgruppe gab, meinen herzlichen Dank sagen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.

¹⁾ A. Przeborski, ZS. f. Phys. **63**, 280, 1930.